UNIVERSITY OF HAWAII
MAY 7 1941
LIBRARY

Postverlagsort Dresden

BAND 91 APRIL 1940 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht (Holland).

Kruyt, H. R., und **H. Kunst** (Utrecht, Holland), Dielektrische Messungen an Kolloiden (mit 17 Abb.) 1

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Lamm, O., und **H. Högberg** (Upsala, Schweden), Refraktometrische Messung der freien Diffusion der Seifen in wässeriger Lösung (mit 13 Abb.) 10

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Broese, S. (Leipzig), Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, IV. Adsorption starker Säuren an Kohle und ihre Berechnung (mit 18 Abb.) 20

Aus dem Radiologischen Institut der Kgl. Universität Budapest (Ungarn).

Imre, L. (Budapest, Ungarn), Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. II. (mit 3 Abb.) 32

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Bredée, H. L., und **J. de Booys** (Breda, Holland), Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität, IV. (mit 1 Abb.) 39

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Jühling, Liselotte (Würzburg), Lipoide und Blutgerinnung 47

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Kandilarow, G. G. (Sofia, Bulgarien), Sedimentvolumina von polydispersen Kaolinpulvern in Elektrolytlösungen, II. (mit 3 Abb.) 56

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Departement of Animal and Plant Pathology, The Rockefeller Institute for Medical Research, Princeton (New Jersey, USA.)

Lauffer, M. A., und **W. M. Stanley** (Princeton, New Jersey, USA.), Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus (mit 10 Abb.) . . 62

Referate:

I. Grenzschichtforschung 70
II. Film- und Fadenforschung 71
III. Kolloidforschung 71
IV. Methoden, Apparate und Analyse 74
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 74
VI. Biochemie und Medizin 76
VII. Technische Kolloidforschung 84

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Bücherbesprechungen:

Staudinger, H., Organische Kolloidchemie. (Die Wissenschaft, Bd. 93) 93

Danckwortt, P. W.-Hannover, und J. Eisenbrand-Frankfurt a. M.-Höchst, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen. 4. erw. Aufl. 94

Organismen und Umwelt. 2. Wissenschaftliche Woche zu Frankfurt a. M. 1939. Herausgegeben von R. Otto, K. Felix und F. Linke 94

v. Studnitz, G., Physiologie des Sehens. Retinale Primärprozesse. (Probleme der Biologie, Bd. 3) 95

Kränzlein, G., Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. 3. Aufl., bearb. von P. Kränzlein 95

Andreasen, A. H. M.-Kopenhagen, Die Feinheit fester Stoffe und ihre technologische Bedeutung. (VDI-Forschungsheft Nr. 399) 95

Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie sowie für den einschlägigen Handel. 9. Aufl. Herausgegeben unter Mitarbeit von O. Merz-Hilden, J. Scheiber-Leipzig, E. Stock-Tönisberg-Krefeld, H. Wagner-Stuttgart, F. Zimmer-Berlin von E. Stock 95

Isolieröle, theoretische und praktische Fragen. Herausgegeben von der Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.G., Hamburg 96

Blüchers Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 15. Aufl. Herausgegeben von J. Winckelmann 96

Verfahrenstechnik. Beihefte zur VDI-Zeitschrift, Folge 1939, Heft 5 und 6 . . 96

Ruge, W., Die Melodie des Lebens. Ein Bildbuch aus der Zeit der Wende abendländischen Denkens 96

Hooft, C., Euglobulinaemia en Pseudoglobulinaemia 96

Patent-Teil

Waeser, B. (Strausberg bei Berlin), Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, II. 97

Berichtigung 104

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Waeser, B., Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, III.

Mahl, H., Über das elektrostatische Elektronen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie.

Ebbecke, U., Die mechanischen und Materialeigenschaften des Fibrins.

Wachholtz, F., und A. Franceson, Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern.

Benedicks, C., Die Kapillarität der Korngrenzen der Metalle, ihr Einfluß auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl.

Buzágh, A. v., und E. Erényi, Über die Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von Sedimenten.

Küntzel, A., Die Chemie der Mineralgerbung.

Kappel, H., und G. F. Hüttig, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat (Kinetik des Kalkbrennens).

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Küntzel, A., u. Doehner, Der Lösungszustand und das Quellungsverhalten des Kaseins in der Milch.

Bungenberg de Jong, H. G., Teunissen-van Zyp, L., und Teunissen, P. H., Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte, III.

Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. III.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

91. Band April 1940 Heft 1

Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Reichsuniversität Utrecht (Holland).

Dielektrische Messungen an Kolloiden.

Von H. R. Kruyt und H. Kunst (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 23. März 1940)

1. Einleitung.

In vorhergehenden Mitteilungen (1) sind die Ergebnisse dielektrischer Messungen an hydrophilen Kolloiden veröffentlicht worden.

Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, daß hydrophile Sole, deren Mizellen aller Wahrscheinlichkeit nach kein Dipolment tragen (Agar), bei 261 Meter eine hohe dielektrische Konstante haben. Es zeigte sich, daß die dielektrische Konstante dieser Sole durch Dehydratationsmittel erniedrigt wurde. Es schien also ein Zusammenhang zu bestehen zwischen Hydratation und Polarisierbarkeit des Soles.

Es war nun von Bedeutung, zu untersuchen, ob die Hydratation die einzige Ursache der großen dielektrischen Konstante sei, oder ob auch die Polarisation der Doppelschicht dabei eine Rolle spiele.

Wenn die Hydratation die einzige Ursache der hohen dielektrischen Konstante ist, wird sich bei Erniedrigung des ζ-Potentials die dielektrische Konstante nicht ändern. Bekanntlich fällt die Viskosität eines hydrophilen Soles bedeutend durch Hinzufügung einer geringen Menge Elektrolyt. Dies ist nach Kruyt und Bungenberg de Jong (2) eine Folge des Kleinerwerdens des ζ-Potentials und nicht der Verringerung der Hydratation (elektroviskoser Effekt).

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, zu ermitteln, ob die Doppelschicht auch ein Faktor ist, der die hohe dielektrische Konstante eines Soles bestimmt. Zu diesem Zweck haben wir erstens den Einfluß von Elektrolyten auf die dielektrische Konstante bestimmt, und zweitens die dielektrische Konstante hydrophober Sole untersucht, wobei Hydratation die dielektrische Konstante nicht beeinflussen kann.

Namentlich zur Erreichung des ersten Zweckes war es erforderlich, eine Methode anzuwenden, die für Messungen an gut leitenden Lösungen geeignet ist. Aus der Arbeit von Kruyt und Overbeek (1) hat sich ergeben, daß man hierbei nicht zu sehr hohen Frequenzen übergehen darf, da in jenem Gebiet die hohen Werte der dielektrischen Konstante ganz verschwinden. Wir haben uns deshalb einer Methode bedient, die von Mazee (3) für Messungen der dielektrischen Konstante von Elektrolytlösungen ausgearbeitet wurde.

2. Methode.

1. Prinzip.

Um die dielektrische Konstante eines Soles zu messen, muß die Kapazität eines mit einem Sol gefüllten Flüssigkeitskondensators gemessen werden. Dazu wird dieser Kondensator einem Resonanzkreise parallel geschaltet (Fig. 1).

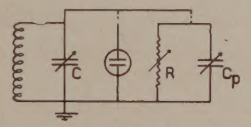


Fig. 1.

Auf diesen Kreis wird nun eine Wechselspannung von sehr konstanter Wellenlänge induziert. Dann wird der variable Kondensator C so eingestellt, daß die Impedanz des Kreises für die verwandte Wellenlänge maximal ist. Die Amplitude der Wechselspannung auf dem Kreise ist dann maximal. Mit Hilfe eines Detektors mit Galvanometer in Brückenschaltung wird dieser Augenblick der Resonanz sichtbar gemacht.

Wenn C in den richtigen Stand eingestellt worden ist, wird anstatt des Flüssigkeitskondensators ein geeichter Präzisionskondensator C_p mit einem diesem parallel laufenden variablen Flüssigkeitswiderstand R eingeschaltet. Kondensator und Widerstand regeln wir nun so, daß wir in dem Kreise dieselbe Kapazität und dieselbe Leitfähigkeit haben wie vorher. Das Galvanometer gibt dann denselben Ausschlag. Auf dem Präzisionskondensator lesen wir nun die sogenannte Substitutionskapazität ab. Mit Hilfe einer Wheatstone-Brücke messen wir sodann den Widerstand des Flüssigkeitswiderstandes.

Infolge der Leitfähigkeit des Soles ist die Wechselspannung auf dem Kreise aber so sehr gedämpft, daß es nicht möglich ist, den Kreis in Resonanz zu bringen. Es ist darum nötig, die Energie, die im Flüssigkeitskondensator verloren geht, dem Kreise wieder zuzuführen, mit andern Worten, das System zu entdämpfen.

Zu diesem Zweck wird der Resonanzkreis in den Gitterkreis einer rückgekoppelten Triode aufgenommen, deren Rückkoppelung sehr fein geregelt werden kann. Wenn wir zu stark rückkoppeln, wird die Triode generieren; wenn wir zu wenig rückkoppeln, ist die Resonanzkurve (Ausschlag des Galvanometers gegen die Kapazität von C_p) nicht steil genug.

Wenn wir den Flüssigkeitskondensator erst mit Wasser und dann mit verschiedenen KCl-Lösungen (die alle innerhalb des Versuchsfehlers dieselbe dielektrische Konstante haben) füllen, und wir jedesmal die Substitutionskapazität bestimmen , so zeigt es sich, daß diese von der Leitfähigkeit des Flüssigkeitswiderstandes abhängig ist (Fig. 2).

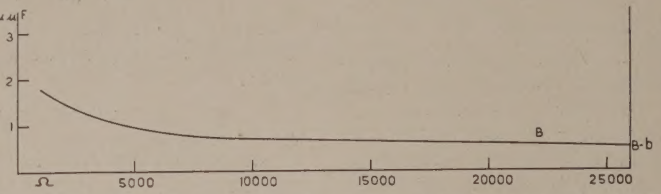


Fig. 2. Substitutionskapazität von KCl-Lösungen aufgetragen gegen den Widerstand.

Um nun die dielektrische Konstante eines Soles zu messen, schalten wir zunächst den leeren Flüssigkeitskondensator ein und bestimmen die Substitutionskapazität; dafür finden wir $A\,\mu\mu F$. Dann ist $A = (C_0 + a)$. C_0 ist die wirkliche Kapazität des leeren Flüssigkeitskondensators. Sodann wird der Flüssigkeitskondensator mit Wasser gefüllt: die Substitutionskapazität müßte dann $\varepsilon_0 C_0 + a$ sein. Wir finden aber einen größeren Wert B (siehe Fig. 2), weil der Widerstand in dem Kreise geringer ist. Es ist deswegen nötig, die Kurve von Fig. 2 zu extrapolieren zum Widerstand, den wir maßen, als das leere Gefäß eingeschaltet war, und wir finden dann die Kapazität B—b. Nun ist:

$$\begin{array}{r} B - b = \varepsilon_0 C_0 + a \\ A = C_0 + a \\ \hline B - b - A = (\varepsilon_0 - 1)\, C_0 \end{array} \qquad [1]$$

Um den Extrapolationsabstand zu verringern, haben wir dem Flüssigkeitskondensator parallel einen festen Widerstand (R_3 in Fig. 4) geschaltet. Dadurch ist der Widerstand der Kette, wenn der Flüssigkeitskondensator leer ist, 26000 Ohm, und wenn der Flüssigkeitskondensator mit Wasser gefüllt ist, 22000 Ohm, so daß wir nur über 4000 Ohm zu extrapolieren brauchen.

Sodann füllen wir den Flüssigkeitskondensator mit dem Sol und finden für die Substitutionskapazität $C\,\mu\mu F$. Eine KCl-Lösung mit demselben Hochfrequenzwiderstand gibt, wie die Eichkurve zeigt, die Substitutionskapazität D (Fig. 2).

$$\begin{array}{r} C = \varepsilon_x C_0 + a' \\ D = \varepsilon_0 C_0 + a' \\ \hline C - D = (\varepsilon_x - \varepsilon_0) C_0 \end{array} \qquad [2]$$

Aus [1] und [2] ergibt sich:

$$\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_0} - 1 = \frac{(\varepsilon_0 - 1)\,(C - D)}{\varepsilon_0 (B - b - A)}.$$

In dieser Weise finden wir die relative Erhöhung der dielektrischen Konstante in bezug auf Wasser.

Die Eichkurve wird oft neu bestimmt; die Form ist auch einigermaßen von der verwendeten Wellenlänge abhängig.

2. Nähere Beschreibung der Apparatur.

Das Schema des von uns verwendeten Senders (Fig. 3) wurde von Ir. Tj. de Cock Buning angegeben.

Wir verwandten zwei Kristalle mit einer Grundfrequenz von 500, 750 k.Hz. und 155,6 k.Hz. Diese Kristalle hatten einen sehr niedrigen Temperaturkoeffizienten, so daß es nicht nötig war, sie in einem Thermostat anzubringen.

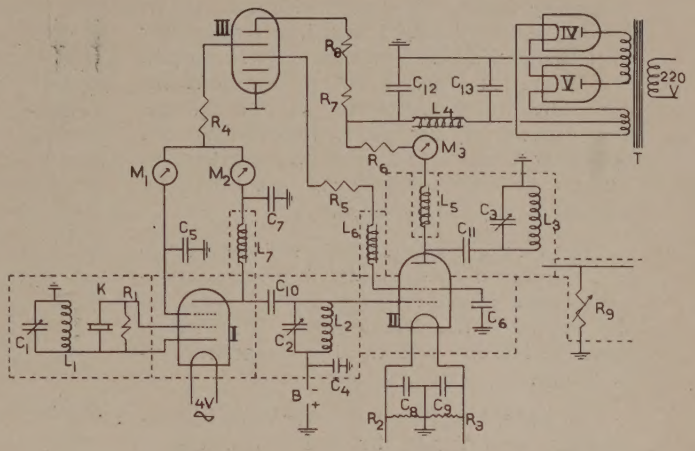
Wir haben unsere Messungen mit folgenden Wellenlängen verrichtet: 1930, 965, 600, 300, 200 und 150 Meter, also mit der Grundfrequenz und einigen Harmonischen beider Kristalle.

Das Abstimmen des Senders geschieht folgendermaßen: C_2 wird auf Maximum eingestellt; dann wird Kreis C_1—L_1 abgestimmt, bis die erste Stufe generiert. Dies ist am Zurücklaufen der beiden Milliamperemeter M_1 und M_2 zu erkennen. Es kann dann der Kreis C_2—L_2 auf die verlangte Harmonische abgestimmt werden. In dem Augenblick, da dieser Kreis abgestimmt ist, ist die Stromstärke auf M_2 minimal und steigt die Stromstärke auf M_3. Sodann stimmt man Kreis C_3—L_3 ab; dies ist an einem Minimum der Stromstärke auf dem Milliamperemeter M_3 zu erkennen.

Fig. 4 zeigt das Schema des von uns verwendeten Empfängers.

Die Koppelung von Sender und Empfänger geschieht mittels eines abgeschirmten Drahtes, der von dem Kasten aus, in dem sich der letzte Schwingungskreis des Senders befindet, nach dem Kasten läuft, in dem sich die Empfangspule befindet. Dieser Draht ist durch einen regel-

Fig. 3.



I Philips E 463.
II Philips QC 05/15.
III Stabilovoltlampe STV 280/80.
IV und V Gleichrichter Philips 1832.
T Transformator, welcher eine Wechselspannung von 2 · 550 Volt liefert.
M_1, M_2 und M_3 Weston Milliamperemeter 25 m. Amp.
K Kristalle.
L_1, L_2 und L_3 Eisenkernspulen (auswechselbar).
L_4 Drosselspule.
L_5, L_6 und L_7 Hochfrequenzdrosselspulen.
C_1, C_2 und C_3 Drehkondensatoren von 500 $\mu\mu$ F.
C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10} und C_{11} Kondensatoren von 0,1 μ F.
C_{12} und C_{13} Kondensatoren von 8 μ F.
R_1 Widerstand 0,5 M. Ω.
R_2 und R_3 Widerstände von 10 Ω.
R_4 Widerstand von 20000 Ω.
R_5 Widerstand von 2400 Ω.
R_6 Widerstand von 5000 Ω.
R_7 und R_8 Eisendrahtwiderstandlampen STV. H. 85 255/80.
R_9 Variabler Widerstand 1000 Ω.
B Trockene Batterie von 45 Volt.
----- Geerdete Aluminiumabschirmung.

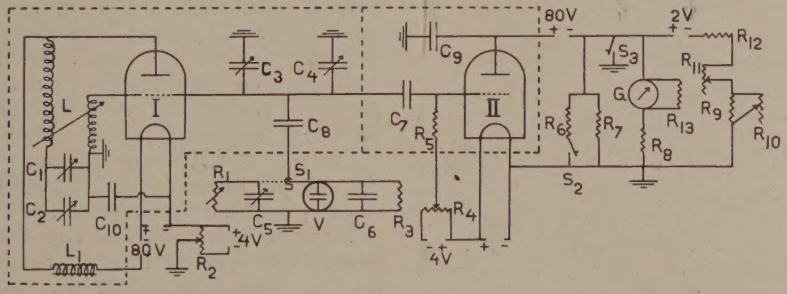


Fig. 4.

I Telefunken RE 604 (Rückkoppellampe).
II Philips A 415 (Detektor).
G Spotgalvanometer (Cambridge) innerer Widerstand 60 Ω, Skala 160 mm, Empfindlichkeit 35 mm/μ Amp.
V Flüssigkeitskondensator.
R_1 Flüssigkeitswiderstand.
R_2, R_4, R_{10} und R_{11} variabele Widerstände von 400 Ω.
R_3 Widerstand von 26000 Ω.
R_5 Widerstand von 1 M. Ω.
R_6 und R_9 Widerstände von 10 Ω.
R_7 und R_8 Widerstände bzw. von 500 und von 5000 Ω.
R_{12} und R_{13} Widerstände von 300 Ω.
L_1 Hochfrequenzdrosselspule.
L Doppelspule.
C_1, C_2 und C_3 Drehkondensatoren bzw. von 500, 25 und 1150 $\mu\mu$ F.
C_4 Drehkondensator von 7 $\mu\mu$ F (dieser Kondensator hat eine Vertragung und eine sehr fein verteilte Skala).
C_5 Präzisionskondensator (General Radio Company Typus 722 F) 45—500 $\mu\mu$ F.
C_6 und C_7 Kondensatoren bzw. von 150 und 500 $\mu\mu$ F.
C_8, C_9 und C_{10} Kondensatoren von 0,1 μ F.
S_1 S_2 und S_3 Schalter.
Glüh-, Gitter- und Anode-Spannungen werden von Akkumulatoren geliefert.
----- geerdete Aluminiumabschirmung.

baren Widerstand von 1000 Ohm (R_9 in Fig. 3) mit der Erde verbunden. Mittels dieses Widerstandes kann man die Koppelung stärker oder schwächer machen.

Die Empfangspule L besteht aus zwei übereinander gewickelten Spulen aus hochfrequentem Litzedraht. Die innere Spule, die in den Resonanzkreis des Empfängers aufgenommen ist, hat zehn Abzweigungen, die mit den Kontakten eines zehnpoligen Schalters verbunden sind. Es können mehr oder weniger Windungen eingeschaltet werden, je nach der verwendeten Wellenlänge. Die äußere Spule, die Rückkoppelspule, hat sechzehn Abzweigungen, die mit einem

sechzehnpoligen Schalter verbunden sind. Damit können, je nach dem Widerstand, im Kreise mehr oder weniger Windungen eingeschaltet werden. Die Feinregelung der Rückkoppelung geschieht mit Hilfe der Kondensatoren C_1 und C_2. Bei der Verwendung der Wellenlängen 1930 und 965 Meter ist es nötig, noch Glimmerkondensatoren von bzw. 6000 $\mu\mu$F und 1000 $\mu\mu$F parallel zu C_3 einzuschalten.

Der Flüssigkeitskondensator und der Flüssigkeitswiderstand stehen, jeder in einem eigenen Thermostat, möglichst symmetrisch in bezug auf den Doppelschalter S_1 aufgestellt. Die Thermostaten sind innen verzinnt und mit Transformatoröl gefüllt.

S_1 besteht aus zwei gleichen Quecksilberschaltern vom Typus, der in Fig. 5 angegeben wird.

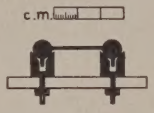


Fig. 5.

Der Flüssigkeitskondensator, den wir verwendet haben, wird in Fig. 6 dargestellt. Er besteht aus einem Gefäß aus Jenaer Glas, das mit Hilfe des geschliffenen Konus S_1 in einen Schliff gesetzt werden kann, der, in einer Ebonitplatte festgekittet, im Thermostat befestigt ist. In dem Gefäß, das bis zu einer bestimmten Höhe mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, werden mittels des Schliffes S_2 die beiden Elektroden immer in derselben Stellung angebracht. Die mit der Erde verbundene Elektrode ist ein Platinzylinder (15 mm hoch, 18 mm Durchmesser). Im Zentrum dieses Zylinders befindet sich die zweite Elektrode, ein Platinzylinder von einer Höhe von 14 mm und mit einem Durchmesser von 3 mm. Die Kapazität des mit Wasser gefüllten Kondensators beträgt 38 $\mu\mu$F. Für Flüssigkeiten mit großer Leitfähigkeit haben wir einen zweiten Kondensator von demselben Typus, aber mit einer Kapazität von 16 $\mu\mu$F. verwendet.

Fig. 7 zeigt den verwendeten Flüssigkeitswiderstand. Dieser besteht aus zwei Kalomelelektroden ($^1/_2$ N), zwischen denen, um den Widerstand zu regeln, ein Hahn angebracht ist. Dieser Hahn muß hohen Forderungen entsprechen. Wir haben mit verschiedenen Hähnen eine Probe gemacht, bevor wir einen fanden, womit reproduzierbare Resultate erzielt wurden.

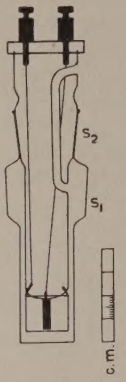


Fig. 6.

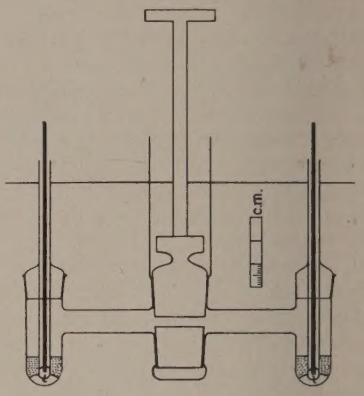


Fig. 7.

3. Die Ausführung einer Messung.

Sender und Empfänger werden eine Stunde vor dem Anfang der Messungen in Tätigkeit gesetzt. Der Flüssigkeitskondensator wird mit dem Sol gefüllt und im Thermostat auf Temperatur gebracht. Die Koppelung zwischen Sender und Empfänger wird möglichst stark gemacht. Es werden soviele Windungen der Resonanzspule eingeschaltet, wie bei der verwendeten Wellenlänge erforderlich sind, und C_3 (Fig. 4) wird auf die annähernd richtige Kapazität eingestellt. Nun regeln wir R_{10} und R_{11}, bis das Galvanometer stromlos ist, und durch Einschalten von R_6 wird die Empfindlichkeit des Galvanometers verringert. Darauf wird mit Hilfe des Kondensators C_1 möglichst stark zurückgekoppelt. Sodann schalten wir soviele Windungen der Rückkoppelspule ein, daß der RE 604 generiert. Das Galvanometer gibt dann einen großen Ausschlag. Mit Hilfe von C_1 wird nun die Rückkoppelung verringert, bis das generieren gerade aufhört. Indem wir C_3 und C_1 vorsichtig drehen, können wir den richtigen Stand für die Resonanz finden. Das Galvanometer kann nun ohne Shunt verwendet werden. Die Koppelung mit dem Sender wird verringert und C_2 wieder nachgeregelt, bis wir eine scharfe Resonanzkurve bekommen. Wir sorgen dafür, daß im Zustand maximaler Resonanz das Galvanometer 15 cm ausschlägt. Sodann wird der richtige Stand von C_4, den wir brauchen, um den Kreis mit Genauigkeit abzustimmen, folgendermaßen bestimmt. Die Kapazität von C_4 wird erst ganz klein gemacht und dann solange langsam vergrößert, bis das Galvanometer auf 9 cm steht. Der Stand von C_4 wird abgelesen. Nun vergrößern wir die Kapazität von C_4 noch weiter, bis das Galvanometer wieder 9 cm weist, worauf C_4 wieder ab-

gelesen wird. Das Mittel beider Werte wird bestimmt, und C_4 auf diesen mittleren Wert eingestellt. Dabei drehen wir C_4 immer in derselben Richtung, um keinen Fehler zu machen infolge eines etwaigen toten Ganges. Das Galvanometer steht nun auf 15 cm. Jetzt werden der Präzisionskondensator und der Flüssigkeitswiderstand ein- und der Flüssigkeitskondensator ausgeschaltet. C_5 und R_1 werden so lange nachgeregelt, bis das Galvanometer wieder auf 15 cm steht. Die Substitutionskapazität auf C_5 bestimmen wir wieder, indem wir die Kapazität von C_5 verringern und dann langsam vergrößern; beide Male, daß das Galvanometer auf 9 cm steht, wird C_5 abgelesen. Das Mittel dieser Werte ist die gesuchte Substitutionskapazität.

Die Messungen waren reproduzierbar bis $\pm$ 0,3 Proz.

3. Experimentelle Ergebnisse.

Als Einheit für die dielektrische Konstante wurde in folgenden Tabellen immer die dielektrische Konstante von Wasser bei der Versuchstemperatur genommen.

Die Konzentration der verwendeten Sole wurde durch Eindampfen auf einem Wasserbad und Trocknen in einem Trockenschrank bei 110° C bestimmt.

1. Messungen an Na-Arabinat.

Na-Arabinat wurde bereitet nach Bungenberg de Jong und van der Linde (4), indem Gummiarabikum wiederholt in $NaNO_3$-Lösungen aufgelöst und wieder mit Alkohol niedergeschlagen wurde.

Die Messungen sind bei 25° C ausgeführt worden.

Tabelle I und Fig. 8 zeigen den Einfluß der Solkonzentration auf die dielektrische Konstante mit und ohne Zusatz von Tannin bei einer Wellenlänge von 300 Meter.

Tabellen II, III und IV bzw. Fig. 9, 10 und 11 geben einen Vergleich des Einflusses von Tannin und Elektrolyten auf die dielektrische Konstante und auf die Viskosität bei einer Wellenlänge von 300 Meter.

Tabelle I.

Konz. Sol	ε ohne Tannin	Konz. Tannin	$\frac{\varepsilon \text{ Sol}}{\varepsilon \text{ Tannin}}$
0,2 Proz.	1,131	1,3 Proz.	1,030
0,3 Proz.	1,160	1,3 Proz.	1,045
0,4 Proz.	1,180	1,3 Proz.	1,060
0,5 Proz.	1,196	1,5 Proz.	1,077
1,0 Proz.	1,253	—	—

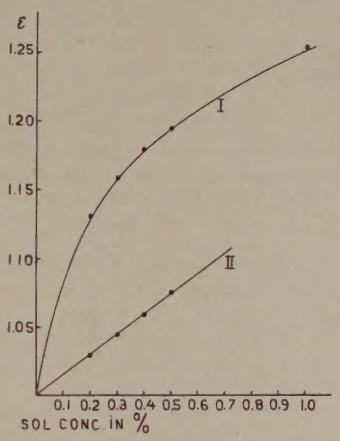


Fig. 8.
I Na-Arabinat ohne Tannin.
II Na-Arabinat mit Tannin.

Tabelle II.

Konz. des Soles 0,38 Proz.

Konz. Tannin	ε	$\frac{\eta s}{\eta_0}$
0,0 Proz.	1,174	1,825
0,5 Proz.	1,090	1,226
1,0 Proz.	1,071	1,181
1,5 Proz.	1,061	1,161

Tabelle III.

Konz. des Soles 0,38 Proz.

m. Aeq./L NaCl	ε	$\frac{\eta s}{\eta_0}$
0,0	1,173	1,851
0,5	1,173	1,472
1,0	1,168	1,335
1,5	1,166	1,271
2,0	—	1,228

Tabelle IV.

Konz. des Soles 0,3 Proz.

m. Aeq./Liter Luteo	ε	$\frac{\eta s}{\eta_0}$
0,0	1,164	1,618
0,5	1,137	1,286
1,0	1,116	1,168
1,5	1,100	1,104
2,0	1,095	1,071

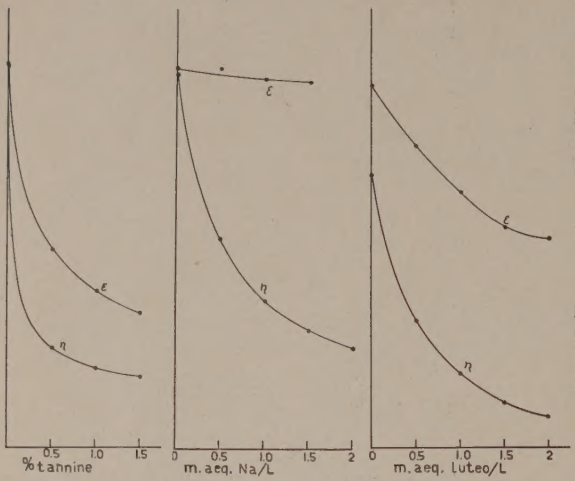


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 9. Na-Arabinat 0,38 Proz.
Fig. 10. Na-Arabinat 0,38 Proz.
Fig. 11. Na-Arabinat 0,30 Proz.

Tabelle V und Fig. 12 geben den Einfluß der Wellenlänge auf die dielektrische Konstante eines Soles vor und nach Zusatz von $BaCl_2$.

Tabelle V.

Konz. des Soles 0,10 Proz.

Wellenlänge	ε ohne $BaCl_2$	ε mit $BaCl_2$
150 m	1,069	1,043
200 m	1,077	1,050
300 m	1,087	1,060
600 m	1,099	1,072
965 m	1,107	1,083
1930 m	1,115	1,095

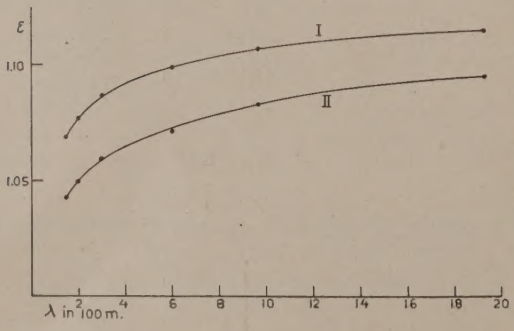


Fig. 12.

I Na-Arabinat ohne Elektrolyt.
II Na-Arabinat mit $BaCl_2$.

2. Messungen an Na-Agar.

Na-Agar wurde bereitet nach Bungenberg de Jong und van der Linde (4), indem wir Agar lange Zeit in regelmäßig erneuerten Lösungen von $NaNO_3$ weichen und sodann nach Waschen mit Wasser und Alkohol an der Luft trocknen ließen.

Die Messungen wurden bei 40° C mit einer Wellenlänge von 300 Meter ausgeführt.

Tabelle VI zeigt, daß die Valenz des zugesetzten Ions nur geringen Einfluß hat auf die Erniedrigung der dielektrischen Konstante des Soles; beim Gelatinieren fällt die dielektrische Konstante nur beim reinen Sol.

Tabelle VI.

Konz. des Soles 0,6 Proz.

	ε Sol	ε Gel
0 m.Äq./Lit.	1,090	1,080
1 m.Äq./Lit. NaCl	1,072	1,068
1 m.Äq./Lit. $BaCl_2$	1,068	1,069
1 m.Äq./Lit. Luteo	1,071	1,075

3. Messungen am System Gelatine-Na-Arabinat.

Gelatine wurde durch Elektrodialyse gereinigt und ohne Trocknen als Gel im Eisschrank aufgehoben.

Diese Messungen wurden bei 40° C mit einer Wellenlänge von 300 Meter ausgeführt. Das p_H der Sole wurde mit Salzsäure auf 4 gebracht.

174 ccm Na-Arabinat von 1,02 Proz. und $\varepsilon = 1{,}228$ wurden mit 261 ccm Gelatine von 1,35 Proz. und $\varepsilon = 1{,}125$ gemischt und gaben 26 ccm eines Koazervats von 16,12 Proz. Kolloidgehalt und einem $\varepsilon = 2{,}98$ und eine Gleichgewichtsflüssigkeit von 0,28 Proz. Kolloidgehalt und einem $\varepsilon = 1{,}03$.

Das Koazervat hat also eine sehr hohe dielektrische Konstante, aber keine höhere als die, welche wir bei einem normalen Sol von dieser Konzentration erwarten würden. In einem Mikrokoazervat finden wir aber, daß die dielektrische Konstante des ganzen Systems viel niedriger ist, als wir additiv aus den dielektrischen Konstanten beider Komponenten berechnen. Aus Fig. 13 ersehen wir, daß die dielektrische Konstante bei einer Koazervatreihe gleichzeitig mit der Viskosität ein Minimum durchläuft.

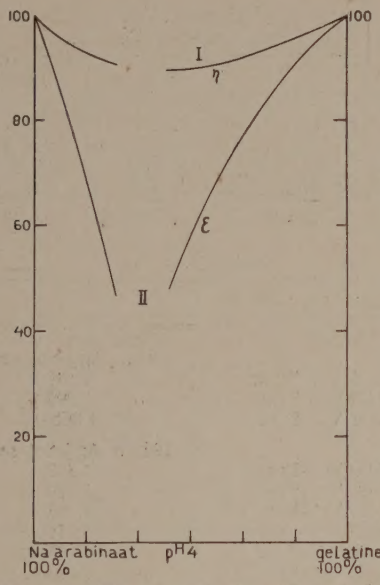


Fig. 13. Ausströmungszeit im Viskosimeter: I. Dielektrische Konstante: II.

4. Messungen an Amylum.

Ein Amylumsol von 0,9 Proz., das bereitet wurde, indem Amylum solubile von Merck während 15 Minuten mit Wasser gekocht und sodann filtriert wurde, hat bei 25° C ein $\varepsilon = 1{,}002$ bei 300 Meter und 1,013 bei 1930 Meter.

5. Messungen an Silberhalogeniden.

Diese Sole wurden bereitet, indem eine Lösung von 0,1 N $AgNO_3$ nicht zu schnell und unter gutem Rühren zu einem gleichen Volumen einer Lösung von 0,11 N KJ bzw. KBr gegossen wurde. Sodann wurde das so entstandene Sol durch Elektrodialyse (5) und Elektrodekantation gereinigt und konzentriert.

Zur Bestimmung der HJ-Konzentration wurden die Sole mit einer Lösung von 0,01 N NaOH konduktometrisch titriert.

Die Messungen wurden bei 25° C ausgeführt.

Tabelle VII.

Wellenlänge	ε AgBr 1,33 Vol.-% Sauersol	ε AgJ 1,26 Vol.-% Sauersol	ε AgJ 2,52 Vol.-% Sauersol
150 m	1,031	1,081	1,150
200 m	1,037	1,087	1,174
300 m	1,043	1,098	1,191
600 m	1,051	1,117	1,226
965 m	1,060	1,132	1,255
1930 m	1,073	1,165	1,312

Tabelle VIII.

AgJ-Sol 1,31 Vol.-Proz.

Wellenlänge	ε Sauersol	ε neutr. Sol	ε neutr. Sol $^3/_7$ m.Äq. KNO_3/Liter	ε neutr. Sol $^3/_7$ m.Äq. $Ba(NO_3)_2$/Liter
150 m	1,119	1,094	1,080	1,080
200 m	1,123	1,104	1,089	1,085
300 m	1,128	1,114	1,101	1,098
600 m	1,138	1,138	1,141	1,136
965 m	1,156	1,160	1,179	1,174
1930 m	1,180	1,202	1,152	1,251

Tabelle IX.

AgJ-Sol neutr. 1,46 Vol.-Proz.

Wellenlänge	$^2/_5$ m. Äq. NaJ/Liter ε	$^2/_5$ m.Äq. KNO_3/Liter ε
150 m	1,096	1,093
200 m	1,105	1,094
300 m	1,119	1,115
600 m	1,156	1,155
965 m	1,196	1,196
1930 m	1,270	1,283

Tabellen VII, VIII und IX und Fig. 14 und 15 geben den Einfluß der Wellenlänge auf die dielektrische Konstante von Silberhalogeniden an.

Tabellen X, XI und XII zeigen noch für einige Wellenlängen den Einfluß von Elektrolyten bei verschiedener Konzentration.

Tabelle XIII und Fig. 16 geben den Zusammenhang zwischen Solkonzentration und dielektrischer Konstante.

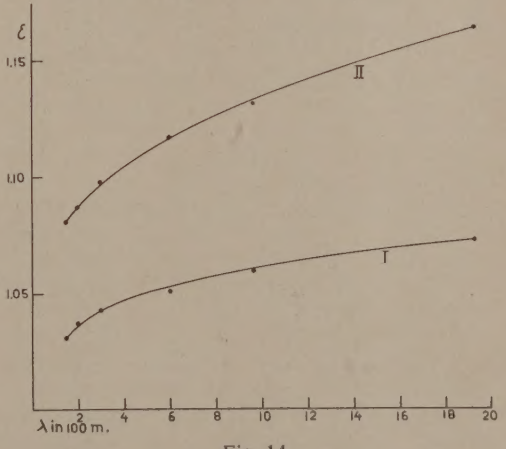


Fig. 14.
I AgBr-Sol 1,33 Vol.-Proz.
II AgJ-Sol 1,26 Vol.-Proz. (sauer).

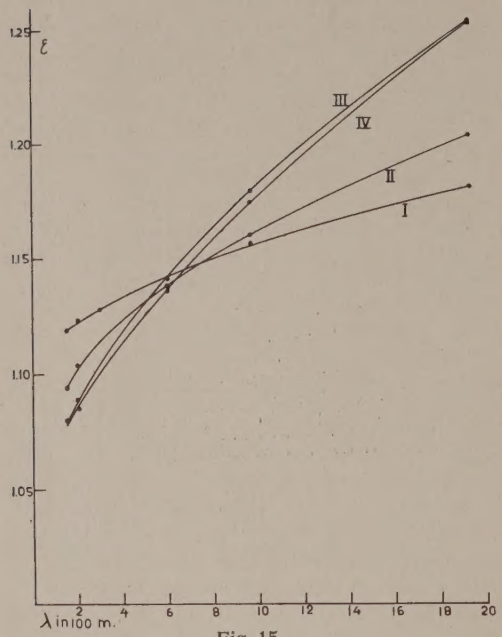


Fig. 15.

AgJ-Sol: sauer.
II neutralisiert.
III neutralisiert mit KNO_3.
IV neutralisiert mit $Ba(NO_3)_2$.

Tabelle X.

AgJ-Sol sauer 0,61 Vol.-Proz. 300 m

	ε
0 m. Äq./Liter	1,061
$^1/_3$ m. Äq./Liter $NaNO_3$	1,042
$^2/_3$ m. Äq./Liter $NaNO_3$	1,039
$^1/_3$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,041
$^2/_3$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,047
$^1/_3$ m. Äq./Liter KJ	1,046
$^2/_3$ m. Äq./Liter KJ	1,044

Tabelle XI.

AgJ-Sol neutr. 0,7 Vol.-Proz. 1930 m

	ε
0 m. Äq./Liter	1,109
$^1/_9$ m. Äq./Liter KNO_3	1,114
$^2/_9$ m. Äq./Liter KNO_3	1,120
$^3/_9$ m. Äq./Liter KNO_3	1,131
$^4/_9$ m. Äq./Liter KNO_3	1,138
$^5/_9$ m. Äq./Liter KNO_3	1,145
$^6/_9$ m. Äq./Liter KNO_3	1,148
$^1/_9$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,111
$^2/_9$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,114
$^3/_9$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,123
$^4/_9$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,136
$^5/_9$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,152
$^6/_9$ m. Äq./Liter $Ba(NO_3)_2$	1,161

Tabelle XII.

AgJ-Sol neutr. 1,10 Vol.-Proz.

	1930 m ε	150 m ε
0 m. Äq./Liter	1,161	1,076
$^1/_6$ m. Äq./Liter Ce	1,163	1,065
$^2/_3$ m. Äq./Liter Ba	1,242	1,050
$^2/_3$ m. Äq./Liter K	1,216	1,058
$^2/_3$ m. Äq./Liter J	1,225	1,067

Tabelle XIII.

Konz. des Soles	ε
	300 m AgJ-Sol sauer
2,18 Vol.-Proz.	1,189
1,09 Vol.-Proz.	1,099
0,73 Vol.-Proz.	1,065
	1930 m AgJ-Sol sauer
2,90 Vol.-Proz.	1,357
1,45 Vol.-Proz.	1,194
0,75 Vol.-Proz.	1,103
1,38 Vol.-Proz.	1,179
0,97 Vol.-Proz.	1,135
2,02 Vol.-Proz.	1,253
	1930 m AgJ-Sol neutr.
2,98 Vol.-Proz.	1,387
2,24 Vol.-Proz.	1,297
1,49 Vol.-Proz.	1,203
0,75 Vol.-Proz.	1,104

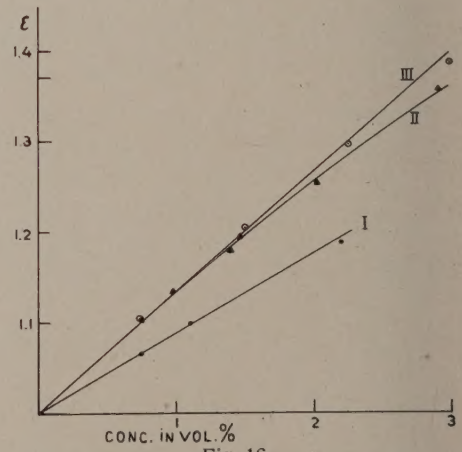


Fig. 16.
I AgJ-Sol (sauer) bei 300 Meter.
II AgJ-Sol (sauer) bei 1930 Meter.
III AgJ-Sol (neutralisiert) bei 1930 Meter.

6. Messungen an neutralisierten As_2S_3-Solen.

Diese Sole wurden bereitet, indem 25 Gramm As_2O_3 in 300 ccm Wasser suspendiert und unter fortwährendem Kochen während vier Stunden

ein langsamer H_2S-Strom eingeleitet wurde. Sodann wurde 24 Stunden lang Stickstoff durchgeleitet, um den Überschuß an H_2S zu vertreiben, worauf das Sol durch ein Jenaer Glasfilter filtriert und nach konduktometrischer Titration mit NaOH neutralisiert wurde.

Tabellen XIV und XV und Fig. 17 geben bzw. den Einfluß der Solkonzentration und der Wellenlänge auf die dielektrische Konstante eines neutralisierten As_2S_3-Soles an.

Tabelle XIV.

Konz. As_2S_3-Sol	ε 1930 m
2,06 Vol.-Proz.	1,399
1,31 Vol.-Proz.	1,269
0,66 Vol.-Proz.	1,149

Tabelle XV.

As_2S_3-Sol 0,86 Vol.-Proz.

Wellenlänge	ε
150 m	1,071
200 m	1,081
300 m	1,095
600 m	1,127
965 m	1,155
1930 m	1,193

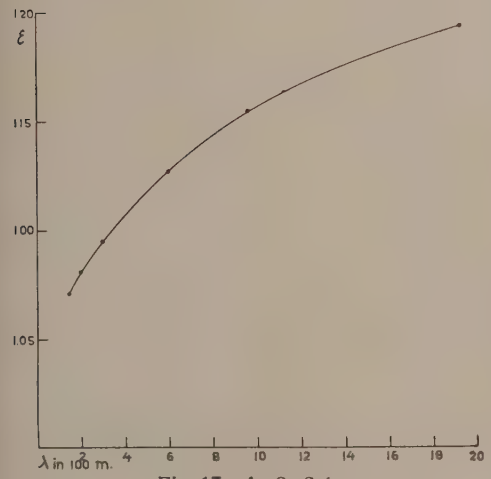


Fig. 17. As_2S_3-Sol.

4. Diskussion.

Aus unseren Messungen an hydrophilen Solen hat sich folgendes ergeben:

1. Elektrolyte können die dielektrische Konstante von Solen wohl beeinflussen.

2. Nicht alle hydrophilen Sole besitzen eine hohe dielektrische Konstante (Amylum). Die höchsten Werte haben wir bei Na-Arabinat gefunden. Die Oberfläche der Mizellen dieses letzteren Soles ist sehr stark ionisiert, während die Mizellen von Amylum sehr wenig Ladung tragen (6).

3. Ba- und Luteo-Ionen erniedrigen im Gegensatz zu Na-Ionen die dielektrische Konstante von Na-Arabinat bedeutend. Arabinsäure ist eine Karbonsäure; die Doppelschicht des Ba- bzw. Luteo-Arabinats, das durch Zusatz von Ba- bzw. Luteo-Ionen zu Na-Arabinat entsteht, wird weniger entwickelt sein als die des Na-Arabinats selbst.

4. Bei Na-Agar ist der Einfluß dieser Ionen weniger stark. (Agar trägt schwefelsaure Gruppen an der Oberfläche.)

5. Na-Ionen, die die Viskosität von Na-Arabinat bedeutend herabsetzen, was auf Dehydratation hindeutet, ändern die dielektrische Konstante des Soles nicht.

Diese Tatsachen veranlaßten uns zu der Annahme, daß die Polarisation der Doppelschicht die hohe dielektrische Konstante der Sole verursacht.

Die Hydratation spielt aber auch eine Rolle; ist doch das Dipolmoment, das ein Teilchen mit einer Doppelschicht in einem elektrischen Felde erhält, um so größer, je nachdem die Dimensionen größer sind. Schrumpft eine Mizelle infolge Zusatzes eines Dehydratationsmittels zusammen, so wird sich das Dipolmoment, das in einem elektrischen Felde entsteht, ändern, weil der Halbmesser des Teilchens kleiner wird und weil durch Adsorption des Dehydratationsmittels an der Mizellenoberfläche sich die Doppelschichtstruktur ändert.

Das dielektrische Verhalten von Koazervaten können wir nun auch verstehen. Obgleich ein Koazervattröpfchen eine viel höhere dielektrische Konstante hat als das Milieu, verhält es sich, als ob es sehr wenig polarisierbar wäre. Dies ist nur möglich, wenn es von einer für Ionen nicht permeabeln Schicht umgeben ist. Auch die Tatsache, daß die Tröpfchen in einem starken elektrischen Wechselfeld in einer Richtung senkrecht der Kraftlinien zusammengedrückt werden (11), deutet auf eine solche Schicht hin (Büchner-Effekt).

Eine wichtige Stütze für die Auffassung, daß die Polarisation der Doppelschicht die Ursache des hohen Wertes der dielektrischen Konstanten von Solen sei, ist die Tatsache, daß die von uns untersuchten hydrophoben Sole dielektrische

Konstanten derselben Größenordnung haben wie hydrophile Sole. Durch konduktometrische Titration zeigt sich, daß das As_2S_3-Sol die höchste Ladungsdichte, das AgBr-Sol die geringste Ladungsdichte hat. Wir gelangten zu dem Ergebnis, daß das As_2S_3-Sol die höchste dielektrische Konstante besitzt, gefolgt von AgJ, während AgBr die niedrigste dielektrische Konstante hat.

In der Literatur finden wir nur wenige Untersuchungen über die dielektrische Konstante hydrophober Sole.

Errera (7) hat bei 440 Meter keine hohe dielektrische Konstante gefunden für folgende Sole:

As_2S_3	0,5 Gew.-Proz.
Ag_2S	0,2 Gew.-Proz.
Ag	7—9 mg/Liter
Anilinblau, Benzopurpurin, Fe_2O_3 (frisch und gealtert)	Konzentration nicht angegeben.

Will man die Ergebnisse der Messungen an hydrophoben Solen mit denen an hydrophilen Solen vergleichen, so muß man die Sole bei derselben Volumkonzentration untersuchen. Es ist also nötig, hydrophobe Sole von z. B. 1 Vol.-Proz. zu verwenden.

Sehr hohe dielektrische Konstanten hat Errera (8) gefunden für gealterte V_2O_5-Sole.

Fricke und Havestadt (9) haben bei 450 Meter bei verschiedenen Hydroxydsolen hohe dielektrische Konstanten gemessen. Auch sie glauben, daß die Ursache dieser Erscheinung die Oberflächenleitfähigkeit ist.

Nanty und Valet (10) haben für einige organische Farbstoffe hohe dielektrische Konstanten gefunden.

Eine quantitative Berechnung der dielektrischen Konstante eines Soles ist einstweilen schwer zu geben; die Lösung der Bewegungsgleichung der Ionen der Doppelschicht in einem Wechselfelde ist noch äußerst schwierig. Außerdem muß bei den von uns verwendeten, konzentrierten Solen die Wechselwirkung der Mizellen die dielektrische Konstante beeinflussen, weil in diesen Solen die Doppelschichten sich durchdringen. Damit hängt es wahrscheinlich zusammen, daß die dielektrische Konstante bei niedriger Frequenz durch Zusatz von Elektrolyten erhöht wird.

Literaturverzeichnis.

1. P. J. Denekamp und H. R. Kruyt, Kolloid-Z. **81**, 62 (1937). — H. R. Kruyt und J. Th. G. Overbeek, Kolloid-Z. **81**, 257 (1937).
2. H. R. Kruyt und H. G. Bungenberg de Jong, Koloid-Beih. **28**, 27 (1929).
3. W. M. Mazee, Physik. Z. **36**, 177 (1935).
4. H. G. Bungenberg de Jong und P. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 162 (1933).
5. H. de Bruijn und S. A. Troelstra, Kolloid-Z. **84**, 192 (1938).
6. H. G. Bungenberg de Jong und P. van der Linde, Biochem. Z. **262**, 390 (1933).
7. J. Errera, Kolloid-Z. **32**, 157 (1923).
8. J. Errera, Kolloid-Z. **31**, 59 (1922); **32**, 157, 373 (1923).
9. R. Fricke, Kolloid-Z. **56**, 166 (1931); L. Havestadt und R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 (1930); **196**, 120 (1931).
10. T. Nanty und M. Valet, CC. R. **194**, 883 (1932).
11. H. G. Bungenberg de Jong und W. A. L. Dekker, Biochem. Z. **221**, 403 (1930).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Dir.: Prof. Dr. The Svedberg).

Refraktometrische Messung der freien Diffusion der Seifen in wässeriger Lösung.

Von Ole Lamm und Hilding Högberg (Upsala. Schweden).

(Eingegangen am 6. März 1940)

Das eigenartige physikalisch-chemische Verhalten der Seifenlösungen sowie ihre große technische Bedeutung haben diese zum Objekt eingehender Studien gemacht. Um die Eigenschaften dieser Lösungen zu erklären, wurden einander teilweise widersprechende Theorien aufgestellt, u. a. von McBain (1) und Hartley (2). Da die für Seifensysteme zur Verfügung stehenden Untersuchungsmöglichkeiten ziemlich begrenzt sind, darf dem Studium ihrer Diffusion eine besondere Bedeutung beigemessen werden. Die genannten Forscher haben deshalb ihre theoretischen Auffassungen u. a. auch auf die Diffusionseigenschaften der Seifenlösungen zu begründen versucht. Doch war es bisher durchaus noch nicht möglich, die Konzentrationsfunktion des Diffusionskoeffizienten exakt festzulegen, und diesem Ziel haben wir mittels der nachfolgend mitgeteilten Messungen näherzukommen versucht. Da die Aufgabe recht umfassender Art ist, namentlich bei Einbeziehung der weitgehenden Möglichkeiten zur Variierung

der Versuchsumstände z. B. bezüglich Temperatur, Zusatz von Salzen (wenigstens in kleinen Konzentrationen) sowie von Alkohol und ähnlichen mizellöslichen Stoffen, so dreht sich das Hauptinteresse der vorliegenden Abhandlung um die Frage der Voraussetzung für exakte Messungen in methodischer Beziehung überhaupt, dabei auch mit Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse der untersuchten Stoffe. Aus früheren Versuchen hatte sich nämlich ergeben, daß gerade Seifenlösungen bei Diffusionsmessungen besonders große Schwierigkeiten bieten. — In der letzten Zeit hat sich eine Neigung zur Messung der Eigenschaften bei niedrigen Konzentrationen, etwa bei Zimmertemperatur, zu erkennen gegeben, während ein Teil älterer Messungen an Seifenlösungen sich auf so hohe Konzentrationen bezieht (bei ungefähr 90° C), daß eine zuverlässige Erklärung auf der Grundlage der allgemeinen Lösungstheorien nicht gegeben werden konnte. Diese Umlegung hat um so mehr Berechtigung, da wenigstens ein erstes Mizellbildungsgebiet bereits bei geringer Normalität vorhanden ist. So fängt die Anomalie der Diffusionskonstanten in Laureatlösungen schon bei 0,01 n an.

Die Hoffnung, durch Ultrazentrifugenmessungen Aufklärung über die Eigenschaften der Seifenlösungen zu gewinnen, ist wenigstens bis jetzt enttäuscht worden, da reine Präparate auch bei den höchsten anwendbaren Zentrifugalfeldern[1]) sich als kaum sedimentierbar erwiesen. Im Hinblick auf den geringen Dichteunterschied zwischen Substanz und Wasser bei gewöhnlichen Seifen ist das nicht besonders auffällig, jedoch zeigt sich dieses Verhalten auch bei Natriumzetylsulfonat und Zetylpyridiniumbromid. Die Erörterung dieser Verhältnisse überschreitet den Rahmen der vorliegenden Arbeit, die Feststellung an sich aber ist eine weitere Stütze für die Wichtigkeit exakter Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Frühere Messungen sind in Kürze die folgenden. McBain (3) bestimmte die Diffusionsgeschwindigkeit von Kaliumlaureat, und von seinen Mitarbeitern hat Laing McBain (4, 5) Messungen an Natriumoleat und langkettigen Sulfonsäuren ausgeführt. Die Messungen von Hartley und Runnicles (6) erstreckten sich u. a. auf das Zetylpyridiniumchlorid, wogegen bei gewöhnlichen Seifenlösungen sich Schwierigkeiten für die Anwendung der Membranmethode erhoben. Diese Forscher bedienten sich des Verfahrens von Northrop und Anson, bei welchem die Diffusion in einer Glasfiltermembran vor sich geht, jedoch mit gewissen Abänderungen. Wie auch hervorgehoben wurde, hafteten diesem Verfahren gewisse Nachteile an. Unter anderem richtete sich die Aufmerksamkeit auf die Porengröße der Membran (7). Die freie Diffusion wurde von Jander und Weitendorf (8) an Natriumsalzen der Valerian-, Kaprin- und Laurinsäure gemessen. Der trotz aller gemachten Anstrengungen noch immer mangelhafte Zustand unserer Kenntnis der Diffusion von Seifenlösungen steht in Zusammenhang mit den Löslichkeitseigenschaften dieser Stoffe. Schon von der Myristinsäure an liegen die ersten Anomalien, die man untersuchen will, bei so niedriger Konzentration, daß bereits dadurch Schwierigkeiten verursacht werden. Dazu kommt aber weiter eine geringe Stabilität der Diffusionsschicht auf Grund der unbeträchtlichen Dichteverschiedenheiten. Ferner bedarf die Lösung einer gewissen Zeit, um in sich stabil zu werden, nachdem Änderungen der Konzentration sowie der Temperatur vorgenommen wurden. Demnach liegt hier prinzipiell Veranlassung zur Mesung der Diffusion innerhalb möglichst enger Konzentrationsintervalle vor, damit kein Teil der Lösung von irgendwie beträchtlicher Konzentrationsänderung infolge von Transport von Substanz in der Lösung betroffen werde. Wenn demzufolge nun differentielle Messungen auch in jeder Hinsicht den Vorzug verdienen, so sind doch des Vergleichs wegen auch Messungen mit verschiedenen Konzentrationen gegen reines Lösungsmittel angestellt worden, wie sie unten beschrieben werden.

Für die Diffusionsmessungen kam eine Methode nach Lamm (9, 10) zur Anwendung, die auch von Lamm und Polson (11) sowie Polson (12) beschrieben worden ist. Hierbei werden die diffundierenden Lösungen in einer Küvette aus rostfreiem Stahl mit planparallelen Glasplatten übereinander geschichtet, indem ein horizontaler Ebonitschieber mittels einer Schraubeneinrichtung herausgezogen wird[2]). Man erzeugt dadurch eine scharfe Grenzfläche zwischen den Lösungen und die freie Diffusion setzt ein. Sodann kann auf refraktometrischem Wege pho-

[1]) Eine Andeutung beginnender Sedimentation wird im allgemeinen wahrgenommen, sie konnte jedoch vorläufig nicht in quantitativer Beziehung ausgenutzt werden. Vgl. die erste Arbeit auf diesem Gebiete, McBain und Laing McBain, Proc. Roy. Soc., Ser. A **139**, 26 (1933).

[2]) Im Falle der Seifenlösungen wurde das Wollfett als Abdichtungsmittel für den Schieber durch Vaseline ersetzt.

tographisch mittels der sogenannten Skalenmethode die Bestimmung des Konzentrationsgradienten (unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Konzentration und Inkrement des Brechungsindex) längs der ganzen Diffusionssäule zu jeder gewünschten Zeit vorgenommen werden, ohne daß die Diffusion gestört wird. Nach diesem Verfahren läßt sich also der Verlauf der Diffusion in seiner Gesamtheit auf einfache Weise verfolgen, so daß man auf Grund der Änderung des Konzentrationsgradienten $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ mit der Höhe in der Zelle (x) bei festgelegten Zeitpunkten zu entscheiden imstande ist, ob man mit idealer Diffusion zu tun hat oder inwiefern die Diffusion von der Idealität abweicht. In den folgenden Bildern der Diffusionskurven ist der Konzentrationsgradient Ordinate und die Höhe in der Küvette Abszisse. Im idealen Falle haben die Kurven den Charakter der Gauss'schen Fehlerkurve, und die Berechnung der Diffusionskurve kann auf mehrere Arten vorgenommen werden, wie sie von Lamm in der oben zitierten Arbeit (1937) angegeben wurden.

Bei unseren Messungen haben wir im allgemeinen die Berechnung der Ergebnisse nach der sogenannten Momentmethode vorgezogen, die dem in der Statistik verwendeten Verfahren der Behandlung von Dispersionskurven analog ist. Durch sie erhält man einen definierten Mittelwert der Diffusionskonstanten aus allen Teilen der Kurve. Es liegt dabei eine Erweiterung der Behandlung dahin nahe, daß sie eine Analyse der Kurvenform einbegreift, indem man die Kurve auf Normalkoordinaten transformiert und sie mit der idealen Verteilungskurve in denselben Koordinaten in Vergleich setzt. Eine derartige Analyse wurde in mehreren Fällen durchgeführt. Liegt der Scheitel der experimentellen Kurve höher als der der idealen (übernormale Diffusionskurve), so ist die Diffusion uneinheitlich, unter Voraussetzung, daß andere Anomalien keinen störenden Einfluß ausüben. In diesem Falle läßt sich der Vorgang auffassen als eine Summe von mehreren idealen Diffusionsprozessen, die verschiedenen Komponenten in der Lösung entsprechen. Bei unseren Untersuchungen sind indessen keine so typischen Fälle hiervon aufgetreten, daß sich auf diesem Wege eine Aufteilung in Komponenten hätte erzielen lassen.

Die von der Diffusionskurve eingeschlossene Fläche ist der Konzentration der diffundierenden Substanz proportional. Diese Fläche, deren Größe auch vom Inkrement des Brechungsindex sowie einem konstanten Faktor des Apparates abhängt, ist in den Tabellen für gewisse Fälle in relativer Einheit angegeben worden. In einigen unten näher bezeichneten Fällen wichen die Diffusionskurven so stark von der Idealform ab, daß eine Berechnung nach der Momentmethode unangebracht erschien. In diesen Fällen wurde die Diffusionskurve oft von zwei linearen Teilen begrenzt, so gelegen, daß sie als Inflexionstangenten einer idealen Diffusionskurve betrachtet werden durften; siehe das Beispiel Fig. 1.

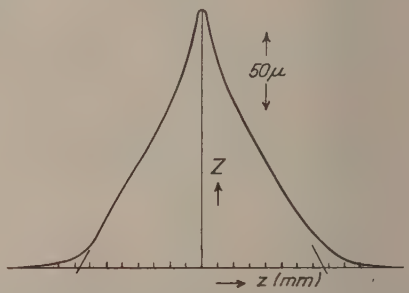


Fig. 1. Na-laureat, Diffusionskurve nach $1^1/_2$ Stunden. Abszisse: Höhe in der Diffusionsküvette gemessen in Abständen auf der photographischen Platte. Faktor für die Umrechnung zu absoluten Höhen (x): $x = z \cdot 0{,}7578$. Ordinate: Skalenstrichverschiebungen Z. — Die Kurve ist deformiert wegen mangelnder Alterung der Lösung vor dem Versuche.

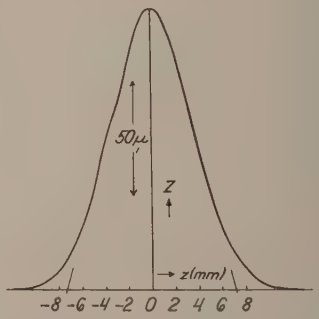


Fig. 2. Na-laureat, Diffusionskurve nach $1^1/_2$ Stunden. Gealterte Lösung. Die Kurve ist im Vergleich zur Kurve Fig. 1 sehr regelmäßig ausgebildet.

Zieht man diese Tangenten, so läßt sich die Diffusionskonstante schätzungsweise aus der von den Tangenten auf der x-Achse abgeschnittenen Länge der Abszisse ableiten. Die Genauigkeit ist dabei natürlich gering — es liegt ja keine verläßliche Theorie der Erscheinung vor — man hat jedoch den Vorteil, das Verhalten konstatieren und beobachten zu können, was bei anderen Diffusionsmethoden sich nur schwierig

ermöglichen läßt[3]). — Ein anderer Fall, wo die Momentmethode nicht das beste Ergebnis liefert, liegt vor, wenn die Grundlinie der Kurven schlecht definiert ist oder wenn die Kurven seitlich weit außerhalb, von der Symmetrieachse (der ursprünglichen Grenzfläche) gerechnet, liegende Anomalien aufweisen. Der große Abstand dort belegener Ordinaten von der Achse, der noch dazu im Quadrat auftritt, kann bei einem absolut genommen geringen Fehler der Ordinate zu einem unverhältnismäßig großen Fehler der Diffusionskonstanten führen. Bei der Berechnung muß also auf derartige Umstände Rücksicht genommen werden, und man hat, falls erforderlich, von den Abschnitten der Inflexionstangenten auf der x-Achse oder von der Kurvenbreite in Höhe der Inflexionspunkte oder auch von anderen Möglichkeiten Gebrauch zu machen.

Abgesehen von der Kurvenform, d. h. dem Diffusionsprozesse selbst, bestimmt sich die Genauigkeit in erster Linie nach der Konzentration der diffundierenden Substanz, d. h. nach dem Unterschied des Brechungsindex von Lösung und Medium. Im allgemeinen — und namentlich bei Seifenlösungen — soll man nicht unter eine Konzentrationsdifferenz von 0,2 bis 0,3 Proz. herabgehen. Die Diffusionszeit betrug in der Regel 5—6 und in einem Teil der Fälle bis herauf zu 17 Stunden. Zwischen den Aufnahmen lagen 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Die mitgeteilte Konstante ist der Mittelwert aus 3 bis 4 verschiedenen Aufnahmen.

Im Zusammenhang mit den Diffusionsversuchen wurde die Viskosität der Lösungen mittels eines gewöhnlichen Ostwald'schen Viskosimeters bestimmt.

Anfangs wurden die Messungen nur bei 20,0° C angestellt. Bei Seifenlösungen besteht für diese Temperatur Interesse unter technischem Gesichtspunkt, da viele Waschprozesse bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Doch setzte die geringe Löslichkeit der Alkalisalze von normalen Fettsäuren bei Zimmertemperatur den Messungen insoweit eine Grenze, daß sie nur Salze mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen in der Kette umfassen. Die Anwendbarkeit der Meßmethode setzt voraus, daß die Lösungen einigermaßen klar sind und sich im Gleichgewicht befinden. Bei den Messungen klarer Na-Laureatlösungen wurden anfänglich unregelmäßige Kurven erhalten. Die Veranlassung dazu schien darin zu liegen, daß die Lösungen nicht im Gleichgewicht waren. Sie waren einige Zeit vor Beginn des Diffusionsversuches aus einer Stammlösung bereitet worden. Beim Vergleich mit ebenso hoch konzentrierten Lösungen, die einen Tag gealtert waren, ergaben sich Kurven größerer Regelmäßigkeit; vgl. Fig. 1 und 2, beide nach $1^1/_2$ Stunden Diffusionsdauer. Daß die Lösungen vor Beginn der Messungen gealtert werden müssen, ist auch von anderen Forschern wahrgenommen worden; siehe z. B. Ekwall (14).

[3]) Ungenauigkeiten der Kurvenform treten viel deutlicher in der Kurve des Gradienten, $f\left(x, \frac{dc}{dx}\right)$, als in der der Konzentration, $f(x, c)$, zutage.

Messungen.

Natriumlaureat. Vorbereitende orientierende Messungen wurden mit einem Präparat von The British Drug Houses Ltd. vorgenommen. Es wurde versucht, dieses durch Umkristallisieren zu reinigen. Aus Wasser erhielt man nach einigen Tagen Kristalle. Die Zusammensetzung des kristallinischen Niederschlags aus Natriumlaureatlösungen ist von Ekwall untersucht worden. Er fand, daß, wenn neutrale Seife ausfallen soll, die Lösung eine bestimmte Konzentration haben muß. Die Kristallbildung erfolgt langsam, und das Verfahren erscheint nicht als zweckmäßig für die Reindarstellung. Aus Alkohol und Azeton erhält man nur gelartige Massen. Bei einigen der folgenden Messungen wurde das Präparat ungereinigt verwendet und sodann eine neue Serie mit einem durch Mischen äquivalenter Mengen von Laurinsäure und Natronlauge dargestellten reineren Laureat angestellt. Bei dieser späteren Serie waren die Lösungen auf dem Wasserbad angewärmt, während die direkt aus dem Salze hergestellten zwecks Beschleunigung des Lösungsprozesses nur bis auf ca. 35° erwärmt worden waren. Aus dem Grade der Übereinstimmung der Messungen an diesen verschiedenen Präpraten geht hervor, daß weitere Reinigung des besseren Präparates für Diffusionsmessungen nicht erforderlich sein dürfte. Bezüglich Darstellung von reinster Seife liegen Erfahrungen von Thiessen und Stauff (15) vor.

Die Meßergebnisse bei Schichtung gegen Wasser sind aus Tabelle I und graphisch aus

Tabelle I.

Natriumlaureat, Schichtung gegen Wasser, 20°.

Versuch Nr.	Normalität	Diffusionskonstante $D \cdot 10^7$ (cm²/sec)
11	0,005	70
18	0,01	71
12	0,02	69
15	0,03	66
13	0,04	54
16		

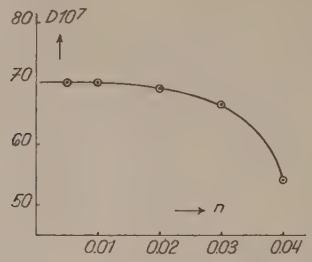


Fig. 3. Na-laureat. Lösung gegen Wasser geschichtet. Abszisse: Gewichtsnormalität. Ordinate: Diffusionskoeffizient in qcm/Sek.

Fig. 3 zu ersehen, in welcher die Diffusionskonstante als Ordinate gegen die Lösungskonzentration als Abszisse aufgetragen ist. Die schwächste Lösung (0,005 n) wurde wie die anderen einen Tag vor Beginn des Diffusionsversuches hergestellt; dabei erfuhr sie jedoch eine Trübung durch kristallinische Substanz, die abfiltriert werden konnte. Die Konzentration wurde aus der Diffusionskurve abgeleitet und wies einen Verlust von 6 Proz. auf. — Bei Konzentrationen von mehr als 0,02 n zeigen die Diffusionskurven immer größere Abweichungen von der Normalform, so daß für die höchste gemessene Konzentration, 0,04 n, siehe Fig. 4,

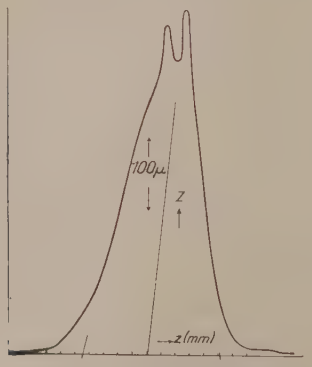


Fig. 4. Na-laureat. Lösung gegen Wasser geschichtet. Konzentration 0,04 n. Bei dieser hohen Konzentration zeigt die Kurve eine charakteristische Anomalie der Form. Diffusionszeit *y* gefunden.

die Berechnung der Diffusionskonstante außerordentlich unsicher wird. Die Kurven liegen schief und zeigen Unregelmäßigkeiten. Die Erscheinung erwies sich als reproduzierbar mit verschiedenen Küvetten. Die Weiterausdehnung der Messungen nach höheren Konzentrationen hin scheint aus diesem Grunde für das in Rede stehende Präparat nicht angezeigt zu sein, da die Ableitung exakter Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen allzu schwierig sein würde. — Was die Ursache der Abweichung angeht, — die einen anderen Charakter hat, als sich aus ideal uneinheitlicher Diffusion ergeben würde — so dürfte die allgemeine schiefe Lage der Kurve eine Wirkung osmotischer Anomalien sein. Ähnliche Effekte wurden bereits von Lamm an Amylopektin aus Stärke (9) sowie von Polson (12) an in Azeton gelöster Azetylzellulose und von Säverborn (13) an Pektinstoffen beobachtet. Bei den hier studierten Lösungen haben wir vor allem mit der Empfindlichkeit der Mizellen gegen Konzentrationsabnahme zu rechnen; die Unregelmäßigkeit der Kurven deutet auf durch Zerfall der Mizellen verursachte Instabilität der Grenzfläche.

Das Ergebnis differentieller Messungen geht aus Tabelle II und graphisch aus Fig. 5 hervor, wo die Diffusionskonstante als Funktion der Mittelkonzentration bei jedem Versuche auftritt. In diesem Falle sind die Kurven viel regelmäßiger und symmetrischer und nähern sich der idealen Form. Als Beispiele können wir die Versuche Nr. 13 (0,04 n gegen Wasser) und Nr. 14 (0,04 n gegen 0,03 n) nebeneinander stellen; siehe die respektiven Diffusionskurven in den Fig. 4 (Diffusionszeit $3^1/_2$ Stunden) und 6 (ca. 4 Stunden). Die Messungen konnten nun auf Lösungen von höherer Konzentration ausgedehnt

Tabelle II.

Natriumlaureat, differentielle Messungen, 20°.

Versuch Nr.	Normalität	Diffusionskonstante $D \cdot 10^7$ (cm²/sec)
24	0,005 0,010	Zu unregelmäßig für Berechnung
38	0,015 0,020	62
28	0,025 0,030	44
29	0,035 0,040	30
14	0,030 0,040	36
30	0,045 0,050	35
32	0,055 0,060	30
31	0,065 0,070	27
33	0,075 0,080	27
37	0,070 0,080	31

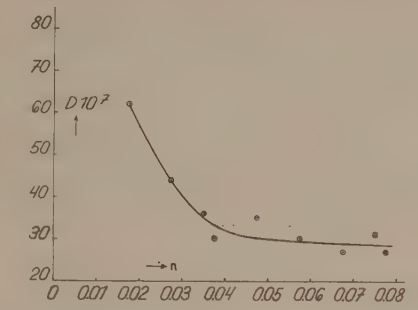


Fig. 5. Na-laureat. Die Kurve zeigt die Konzentrationsfunktion des Diffusionskoeffizienten bei differentiellen Messungen.

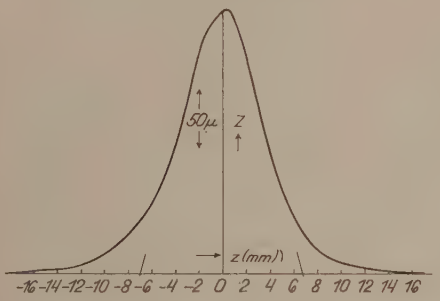


Fig. 6. Na-laureat. Diffusionskurve bei differentieller Messung. Diffusionszeit 4 Stunden. Der Diffusionsprozeß zeigt in dem engen Konzentrationsintervalle nicht mehr die Anomalie der Fig. 4.

werden. Doch steigt dabei die Viskosität an, und das verursacht eine gewisse Unsicherheit in der Deutung der Messungen. Es wurde deshalb nicht weiter gegangen als bis zu 0,08 n Lösung. Diese Konzentration scheint auch der Löslichkeitsgrenze des Präparates bei 20° nahezukommen.

Um ein reineres Präparat von Natriumlaureat zu gewinnen, wurden äquivalente Mengen reinster Laurinsäure (von Merck, Schmelzpunkt 43,6—43,7° C) mit analysenreinem Natriumhydroxyd und Wasser gemischt und 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Lösung sich als völlig homogen erwies. So wurde eine 0,08 n Stammlösung und aus dieser die nachfolgenden dargestellt, durch Verdünnung mit Wasser und Alterung während mehrerer Tage bei Zimmertemperatur. Es hatten sich dabei kleine Mengen von Kristallen gebildet; die Lösung über diesen wurde für die Versuche vorsichtig mittels Pipette abgenommen, und die Diffusionsversuche wurden im übrigen unter genau denselben Bedingungen angestellt wie die vorhergehenden Messungen. Die Resultate gehen aus Tabelle III und graphisch aus Fig. 7 hervor.

Tabelle III.
Natriumlaureat, differentielle Messungen, 20°.

Versuch Nr.	Normalität	$D \cdot 10^7$ cm²/sec	Fläche der Diffusionskurve	Viskosität $H_2O = 1{,}00$
58	0,00			
	0,01	70	125	1,00
57	0,01			1,00
	0,02	64	128	1,01
56	0,02			1,01
	0,03	54	124	1,03
55	0,03			1,03
	0,04	25	130	1,04
54	0,04			1,04
	0,05	21	121	1,05
76	0,05			1,05
	0,06	20	105	1,06
53	0,07			1,10
	0,08	20	121	1,12

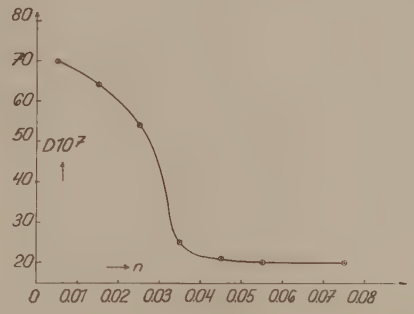


Fig. 7. Na-laureat. Die Kurve zeigt die Konzentrationsfunktion des Diffusionskoeffizienten bei differentiellen Messungen. Nach einem steilen Abfall im mittleren Gebiet wird gegen hohe Konzentrationen hin ein konstanter Koeffizient erreicht.

Die Untersuchung liefert eine Bestätigung für die starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Lösungskonzentration. In einem Konzentrationsgebiete zwischen ungefähr 0,015 und 0,04 n tritt ein Abfall der Konstanten von 70 auf $20 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec ein. Die Kurven für die einzelnen Werte wurden auch auf ihre Form hin analysiert. Unterhalb des erwähnten Konzentrationsintervalls (Versuche Nr. 58 und 57) sind sie regelmäßig, symmetrisch und von normaler Höhe; betr. Versuch Nr. 57 s. Fig. 8. Das zeigt eine Einheitlichkeit des diffusiven Verhaltens an, wie es sich für eine Konzentration erwarten läßt, bei der die Mizellbildung noch nicht ein-

zusetzen begonnen hat. Innerhalb des Intervalls sind die Kurven unregelmäßig (Versuch Nr. 56, s. Fig. 9), und das macht den Wert der Diffusionskonstanten unsicher. Bei höheren Konzentrationen werden die Kurven wieder regelmäßiger. So sind sie in Versuch Nr. 55 (s. Fig. 10) sowie Nr. 54 um etwa 10 resp. um 3 Proz. übernormal, für die höchstkonzentrierte Lösung dagegen (Versuch Nr. 53) besteht völlig normale Höhe (Fig. 11). Eine wenn auch schwache

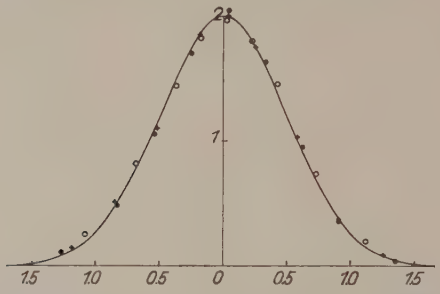


Fig. 8. Na-laureat. Normalanalyse einer differentiellen Diffusionsmessung bei niedriger Konzentration. Die drei verschiedenen Punkte repräsentieren drei zu verschiedenen Zeiten erhaltene Kurven, hier in Normalkoordinaten gezeichnet. Die ausgezogene Kurve ist die ideale Fehlerkurve in Normalkoordinaten. Die Übereinstimmung zwischen Punkten und Kurve zeigt, daß Einheitlichkeit und keine Anomalien im Diffusionsprozeß vorliegen.

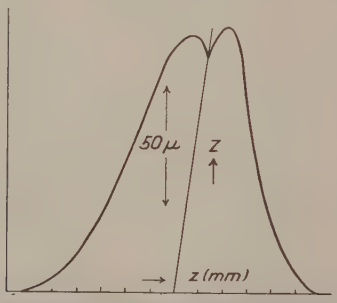


Fig. 9. Na-laureat. Anomale Diffusionskurve im Umwandlungsgebiet. Differentielle Messung 0,02/0,03 n.

osmotische Anomalie läßt sich aus der Schiefe der Kurve ablesen. Die Übereinstimmung mit der Normalform im übrigen deutet darauf, daß das Konzentrationsintervall in diesem Gebiete hinreichend eng ist, um den Einfluß der Konzentrationsanomalien auf die Kurvenform zu unterdrücken.

In diesem Zusammenhang sei prinzipiell betont, daß die Diffusionskurven Normalform auch dann haben können, wenn die diffundierenden Partikeln nach Form und Größe verschieden sind, wie das z. B. bei einer dissoziierenden oder assoziierenden Substanz der Fall ist. Das setzt jedoch voraus, daß die Substanz sich im Gleichgewicht befindet, ohne Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung während des Diffusionsprozesses, sowie daß das Konzentrationsgebiet so eng ist, daß in den beiden im Versuche gegeneinander geschichteten Lösungen praktisch der gleiche Dissoziations- bzw. Assoziationsgrad besteht. — Im Gebiete zwischen 0,01 und 0,04 n,

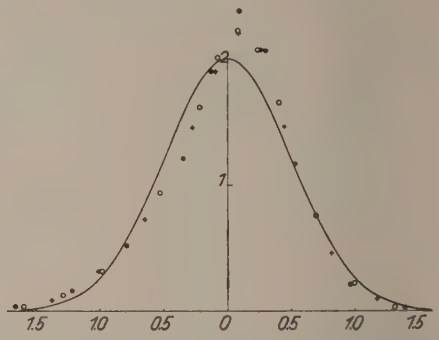


Fig. 10. Na-laureat. Normalanalyse einer Diffusionsserie 0,03/0,04 n, wo die Kurven noch immer anomal sind, wenn auch nicht so ausgesprochen wie in Fig. 9. Die Kurven sind übernormal und schief, wie der Vergleich mit der idealen Fehlerkurve zeigt.

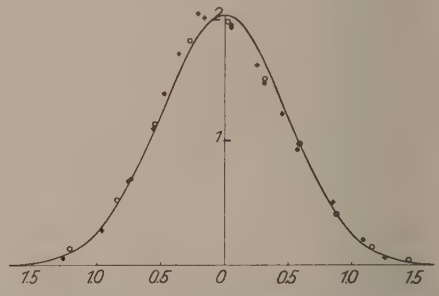


Fig. 11. Na-laureat. Normalanalyse einer Diffusionsserie 0,07/0,08 n. Die experimentellen Punkte zeigen im Vergleich zur Fehlerkurve, daß keine Übernormalität vorliegt, wohl aber eine nicht sehr ausgeprägte Schiefheit.

wo die Eigenschaften der Lösung abnorm stark von der Konzentration abhängen, sollte man ein noch niedrigeres Konzentrationsintervall verlangen als das verwendete, 0,005—0,01 n; aber das stößt auf meßtechnische Schwierigkeiten.

Natriumkaprylat. Analog den vorstehenden wurden Messungen an Lösungen von Nakaprylat vorgenommen, welche gleichfalls aus der freien Säure — Präparat von Fraenkel und Landau — gewonnen wurden. Die Ergebnisse für Schichtung gegen Wasser ersieht man aus

Tabelle IV.
Natriumkaprylat, gegen Wasser geschichtet, 20°.

Versuch Nr.	Normalität	$D \cdot 10^7$ cm²/sec	Fläche der Diffusionskurve	Viskosität $H_2O = 1{,}00$
64	0,01	74	100	1,00
68	0,02	73	200	1,01
73	0,04	74	402	1,03
74	0,08	73	811	1,06

Tabelle V.
Natriumkaprylat, differentielle Messungen, 20°.

Versuch Nr.	Normalität	$D \cdot 10^7$ cm²/sec	Fläche der Diffusionskurve	Viskosität $H_2O = 1{,}00$
61	0,03			1,02
	0,04	75	102	1,03
62	0,05			1,04
	0,06	75	95	1,045
67	0,06			1,045
	0,08	73	204	1,055
63	0,07			1,05
	0,08	74	121	1,06
69	0,12			1,09
	0,14	67	191	1,11
70	0,14			1,11
	0,16	66	198	1,13
75	0,26			1,23
	0,28	49	199	1,24

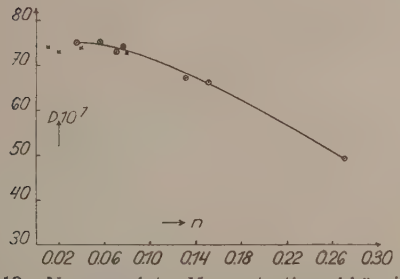


Fig. 12. Na-caprylat. Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Kreuze: Gegen Wasser geschichtet. Ringe: Differentielle Messungsreihen.

Tabelle IV und für gegeneinander geschaltete ungleiche Konzentrationen aus Tabelle V und Fig. 12. Die Untersuchung zeigt, daß eine Anomalie in der Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten von gleich abruptem Charakter wie bei Laureat nicht auftritt. Aus Fig. 12 scheint hervorzugehen, daß wir bis zur höchsten gemessenen Konzentration hinauf, 0,27 n, uns erst im Beginne des Mizellbildungsintervalls befinden, was die sinkende Tendenz der Diffusionskonstanten von $75 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bei 0,06 n bis herab zu $50 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bei 0,27 n dartut. Bei dieser Konzentration (Versuch 75) sind die Kurven gezackt und der Wert der Konstanten ist unsicher. Zu höheren Konzentrationen wurden die Messungen nicht fortgesetzt, zumal schon hier die Viskosität mehr als 20 Proz. größer ist als die von Wasser. Mit den Messungen des partiellen spezifischen Volumens von K-kaprylat in wässeriger Lösung nach Bury und Davies (16) scheint Übereinstimmung zu bestehen, denn dieses beginnt erst bei Konzentrationen oberhalb 0,27 n rasch anzusteigen — ein Phänomen, das man mit der Mizellbildung in Zusammenhang gebracht hat.

Natriumkaprinat. Ausgehend von Kaprinsäure (Heyl u. Co., reinste Qualität) wurden differentielle Messungen in Analogie mit Natriumlaureat ausgeführt. Das Resultat zeigt Tabelle VI.

Tabelle VI.
Natriumkaprinat, differentielle Messungen, 20°.

Versuch Nr.	Normalität	$D \cdot 10^7$ cm²/sec	Fläche der Diffusionskurve	Viskosität $H_2O = 1{,}00$
79	0,000			1,00
	0,030	68	177	1,02
78	0,030			1,02
	0,045	67	90	1,04
85	0,045			1,04
	0,060	66	89	1,05
84	0,075			1,07
	0,090	65	84	1,09
83	0,105			1,10
	0,120	35,5	82	1,12
82	0,135			1,14
	0,150	22	81	1,16
77	0,165			1,18
	0,180	20,5	76	1,20

Es erinnert stark an das des Laureates, insofern als die Diffusionskonstante für niedrige und hohe Konzentrationen nahezu unabhängig von der Konzentration ist, während dazwischen sich ein kräftiger Abfall der Konstanten geltend macht. Beim Kaprinat ist dieses Intervall zu beträchtlich höheren Konzentrationen verschoben, 0,08—0,14 n Lösung, s. Fig. 13. Aus dieser Figur geht hervor, daß das Kaprinat in natürlicher Weise eine Mittelstellung zwischen Kaprylat und Laureat einnimmt. Die außerordentlich rasche Verlagerung des „Mizellbildungsintervalls", während die Länge der Kette von C_8 auf C_{12} ansteigt, ist auffallend. Bei den kommerziell

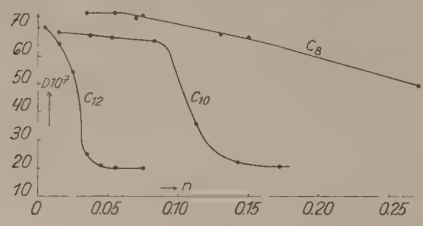


Fig. 13. Zusammenfassung der Messungen an den Na-Salzen der Kapryl-, Kaprin- und Laurinsäure. Die Lage des Umwandlungsintervalles rückt beim Anwachsen der Kettenlänge sehr rasch gegen niedrigere Konzentrationen.

wohl wichtigsten Seifen, die C_{16} und C_{18} entsprechen, dürfte das Intervall so niedrig liegen, daß es einer Messung in wässeriger Lösung bei 20° C praktisch unzugänglich ist. Schon myristinsaures Natrium ist so schwer löslich, daß Messungen an dieser Substanz durchweg bei Konzentrationen unterhalb 0,005 n vorgenommen werden müssen. — Da bei der Bereitung der Lösungen ein gewisser Überschuß an Alkali möglich war, wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß der hierdurch verursachte Fehler nicht sehr groß sein konnte. Es wurden zu diesem Zwecke Diffusionsversuche wie oben gemacht, aber mit 3 Proz. mehr Kaprinsäure. So erhielten wir für 0,030/0,045 n Lösung $D_{20^0} = 68 \cdot 10^{-7}$, für 0,135/0,150 n $28 \cdot 10^{-7}$ und für 0,165/0,180 n $23 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec.

Elektrolytzusatz. Versuche, p_H durch Messung in Pufferlösung zu definieren, stranden daran, daß Seifenpräparate bei Salzzusatz ausflocken oder zu Gel gerinnen. Aus demselben Grunde mißlang die Ausschaltung des Potentialgradienten in der Diffusionsschicht durch Salzzusatz. Unter theoretischem Gesichtspunkte schließt dies einen bedeutenden Nachteil ein, worauf bezüglich der Seifenlösungen besonders Hartley (17) hingewiesen hat. Zwar verhindert das nicht prinzipiell eine Verwertung der Meßergebnisse für approximative Durchrechnung, im vorliegenden Falle auf der Grundlage von Nernsts Theorie der Elektrolytdiffusion mit Rücksichtsnahme auf die interionischen Kräfte, aber die Berechnung der Mizellengröße ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Das Verfahren mit Salzzusatz bringt seinerseits einen Übelstand mit sich, da man die Ionenstärke der Lösung recht beträchtlich erhöhen muß, was Beeinflussung von Aktivität und Ionenbeweglichkeit zur Folge hat und auch Assoziation zwischen Mizellen und Fremdionen herbeiführen kann.

Vergleich mit früher in der Literatur beschriebenen Messungen. Jander und Weitendorf (8) haben bei ihren Messungen an Na-laureat NaCl oder NaOH als Elektrolyte zugesetzt, um das elektrische Feld in der Diffusionsrichtung auszuschalten. Stärkere Lösungen als 0,01 n Seife konnten nicht gemessen werden, was die genannten Verfasser als Grenze der Löslichkeit unter ihren Versuchsbedingungen angeben. Es ist dabei in Betracht zu ziehen, daß die Temperatur niedrig war (10° C) und der Salzzusatz die Löslichkeit herabdrückte. Die Autoren bemerken, daß, falls Gel entstand, dieses zerschnitten und ausgepreßt wurde. In anderen Fällen wurden Kristalle abfiltriert. Mit den so gewonnenen elektrolythaltigen Lösungen wurden die Versuche angestellt, und die Konzentration der Fettsäure bestimmten sie nach einem besonders ausgearbeiteten konduktometrischen Verfahren. Falls Gel gebildet wurde, dürften ausreichende Garantien für unveränderte Zusammensetzung in der ausgepreßten Lösung wohl kaum vorgelegen haben. Bei Umrechnung auf 20° C mit Hilfe der Viskosität von Wasser — in diesem Falle ein allzugroßes Temperaturgebiet für Erzielung eines mehr als näherungsweise richtigen Resultates — betragen die Werte von Jander und Weitendorf $65 \cdot 10^{-7}$ bei 0,005 n Lösung und $46 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec bei 0,01 n Lösung, in beiden Fällen für Diffusion gegen reines Lösungsmittel. Der erste Wert stimmt nahe zu unserem Ergebnis, s. Fig. 3 oder Tabelle I.

Von McBain (3) liegen Messungen an K-laureat bei 25° C vor, die anscheinend mit den unseren vergleichbar sind. McBain hat bei seinen Versuchen sowohl verschiedene Konzentrationen gegen reines Lösungsmittel wie auch ungleiche Konzentrationen gegeneinander geschaltet. Er scheint das Hauptgewicht auf die höheren Konzentrationen bis hinauf zu 0,5 n gelegt zu haben. Der niedrigste Wert, bei 0,025 n, beträgt nach Umrechnung auf 20° $71 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec., in Übereinstimmung mit unserer Zahl $68 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec, die aus unserer Kurve Fig. 3 abgelesen werden kann. Im übrigen ersieht man aus unseren enger zusammenliegenden Bestimmungen, wie die Kurve in Fig. 3 und 7 richtig auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren ist, indem in beiden Fällen ein konstanter Grenzwert erreicht wurde. Die Messungen von McBain wie auch die von Laing McBain (4, 5) erlauben aber den Abfall der Diffusionskonstanten mit steigender Konzentration qualitativ festzustellen. McBain fand einen sehr kleinen Unterschied zwischen den Bestimmungen gegen Wasser und

den differentiellen Messungen, was damit zusammenhängen dürfte, daß der angewendete Konzentrationsunterschied von 0,1 bis 0,15 allzu groß war. Zum Vergleich sei bemerkt, daß unsere Messungen mit einem Konzentrationsintervall von 0,005 bis 0,01 n vorgenommen wurden und daß alle unsere 7 Punkte in Fig. 7 sich auf Messungen unterhalb 0,08 n beziehen.

Hartley und Runnicles (6) finden bei Diffusionsmessungen an Zetylpyridiniumchlorid in Na-azetatlösungen eine nahezu konstante Diffusionsgeschwindigkeit im Gebiete von 0,002 bis 0,05 n nach der Glasmembranmethode. Wahrscheinlich ist ein konzentrationsanomales Gebiet bei noch tieferer Konzentration vorhanden, da ein solches für Zetylverbindungen außerordentlich niedrig liegen sollte.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die freie Diffusion von Seife in verdünnter wässeriger Lösung mittels einer refraktometrischen Methode, der „Skalenmethode", untersucht, welche auf photographischem Wege die Festlegung des Diffusionsverlaufes in seiner Gesamtheit erlaubt.

2. Es hat sich als möglich erwiesen, die Diffusionskonstante differentiell bis hinauf zu einer der Laurinsäure entsprechenden Kettenlänge zu messen. Die Messungen wurden für Na-laureat in rein wässeriger Lösung bis aufwärts zu 0,075 n Lösung bei 20° C ausgeführt. Sollen höhere fettsaure Salze gemessen werden, so muß wegen der geringen Löslichkeit bei Zimmertemperatur zu höheren Temperaturen übergegangen werden.

3. Das Natriumsalz der Laurinsäure diffundiert bei 20° C in 0,05 n Lösung $3^1/_2$mal so langsam wie in 0,005 n Lösung. Dazwischen liegt ein Gebiet einsinnigen Abfalls der Konstanten. Unterhalb und oberhalb dieses Gebietes ist die Diffusion normal, d. h. aus dem Diffusionsverlaufe in der Zelle ließ sich keinerlei Uneinheitlichkeit herausfinden, die darauf deuten würde, daß verschiedene Komponenten unabhängig voneinander diffundieren. Innerhalb des kritischen Intervalls ist der Diffusionsprozeß anomal.

4. Ganz ähnliches Verhalten wurde an Na-Kaprinat festgestellt, dessen Diffusion differentiell bis hinauf zu einer Konzentration von 0,17 n gemessen wurde. Der Abfall der Diffusionskonstanten tritt hier bei beträchtlich höherer Konzentration ein: bei Laureat in Lösung von 0,01 n—0,035 n, bei Kaprinat von 0,08—0,15 n. Bei höheren Konzentrationen wird ein konstanter Wert der Diffusionsgeschwindigkeit erreicht.

5. Na-kaprylat zeigt von 0,05 n Lösung an und weiter aufwärts ein Sinken der Diffusionsgeschwindigkeit. Das kritische Intervall ist hier als über ein sehr großes Konzentrationsgebiet ausgedehnt anzusehen, dessen obere Grenze bei den Messungen, die bei 0,27 n Lösung abgebrochen werden mußten, nicht erreicht wurde.

6. Die verwendete Meßmethodik erlaubt die Untersuchung der Faktoren, welche die Mizellbildung beeinflussen, im besonderen Zusatz von Fremdstoffen und Temperatur. Das kritische Intervall ist für verschiedene Kettenlänge normaler Fettsäuren so gelegen, daß die Alkalisalze der Kaprin- und der Laurinsäure hierfür besonders geeignet sind.

* * *

Die Durchführung der Untersuchung wurde in finanzieller Hinsicht von A.-B. Kema, Stockholm, unterstützt, in deren Zentrallaboratorium außerdem eine größere Anzahl Skalenphotogramme ausgemessen wurde. Dem Vorsteher des dortigen Laboratoriums, Herrn Dr. R. Winbladh, gestatten wir uns hier, unseren aufrichtigen Dank für sein Entgegenkommen auszusprechen.

Literatur.

1. Mc Bain, Third Report on Colloid Chemistry. British Assoc. for the Advancement of Science 1920. Übersetzt in Z. Dtsch. Öl- u. Fettindustrie **42**, 315 (1922).
2. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts. Actualités Scientifiques et Industrielles **387** (1936).
3. Mc Bain und Liu, J. Amer. chem. Soc. **53**, 59 (1931).
4. Laing Mc Bain, J. Amer. chem. Soc. **55**, 545 (1933).
5. Laing Mc Bain, Proc. Roy. Soc., Ser. A **170**, 415 (1939).
6. Hartley und Runnicles, Proc. Roy. Soc., Ser. A **168**, 420 (1938).
7. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 432 (1933). Siehe auch Gordon, J. chem. Phys. **5**, 522 (1937).
8. Jander und Weitendorf, Angew. Chem. **47**, 197 (1934).
9. O. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 10, Nr. 6, Dissertation (Upsala 1937).
10. O. Lamm, in Bamann und Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung (Leipzig 1940) (im Druck).
11. O. Lamm und Polson, Biochemical J. **30**, 528 (1936).
12. Polson, Kolloid-Z. **83**, 172 (1938); **87**, 149 (1939).
13. Säverborn, Kolloid-Z. **90**, 41 (1940).
14. Ekwall, Dissertation (Helsingfors 1927); Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).
15. Thiessen und Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 397 (1936).
16. Bury und Davies, J. chem. Soc. **1930**, 2263.
17. Hartley, Trans. Faraday Soc. **35**, 1109 (1939).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, IV.

Adsorption starker Säuren an Kohle und ihre Berechnung.

Von Siegfried Broese (Leipzig). (Eingegangen am 20. März 1940)

1. Einleitung.

Während bekanntlich die Adsorption von Nichtelektrolyten und schwachen Elektrolyten durch Kohle außerordentlich eingehend untersucht worden ist, ist die Kenntnis von den Gesetzmäßigkeiten bei der Adsorption von starken Säuren und Salzen noch keineswegs befriedigend. Starke Elektrolyte werden schwächer von Kohle adsorbiert als schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte. Die bekannten Adsorptionsisothermen, welche die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge x und der Gleichgewichtskonzentration $(c—x)$ darstellen, haben bei der Adsorption starker Elektrolyte häufig eine besondere Gestalt. Der ansteigende Anfangsast geht oft sehr steil nach oben und krümmt sich sehr schnell zu einem horizontalen Ast. Wendet man die bekannte Boedecker'sche Gleichung:

$$\frac{x}{m} = k\,(c - x)^n$$

zur Darstellung dieser Adsorptionsisothermen an, so ergibt sich häufig für den Exponenten n ein kleiner Zahlenwert, welcher die Steilheit dieser Krümmung ausdrückt. Die Gültigkeit dieser Gleichung ist im übrigen vielfach beschränkt, namentlich bei mittleren und höheren Konzentrationen. Im Gebiet der kleinen Konzentrationen ist von E. Lange die Gleichung aufgestellt worden[1])

$$dx = k_1 \cdot d \cdot \log\,(c - x),$$

welche insbesondere für die Adsorption potentialbestimmender Ionen sehr gut gilt.

Von Wo. Ostwald[2]) ist nun vor kurzem gezeigt worden, daß die Adsorption starker Säuren und Salze durch Kohle (aber auch durch andere Adsorbentien, wie z. B. MnO_2-Gel) über ein auffällig großes Konzentrationsgebiet der einfachen linearen Gleichung gehorcht:

$$f_x = a f_{c-x} + b,$$

f_x und f_{c-x} sind hierin die Aktivitätskoeffizienten der Lösungen von der Konzentration x (also der adsorbierten Menge x dividiert durch das angewandte Lösungsmittel) und der Konzentration der Gleichgewichtslösung $c—x$. Diese Gleichung gilt z. B. bei der Adsorption von HCl durch Kohle über ein Konzentrationsgebiet von 0,005 m bis ca. 1,5 m, bei H_2SO_4 über ein Konzentrationsgebiet von 0,004 bis ca. 0,4 m. Fig. 1 und 2 geben zwei Beispiele für die Anwendbarkeit dieser Gleichung.

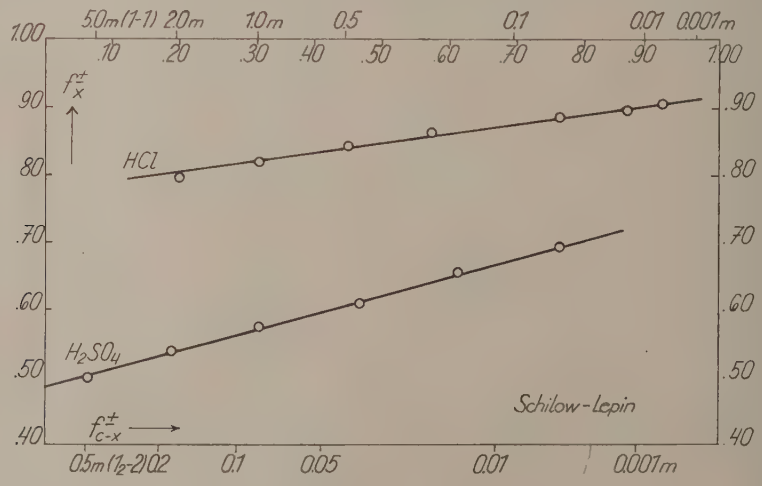


Fig. 1

[1]) A. Kellermann und E. Lange, Kolloid-Z. **81**, 88 (1937); auch A. L. S. Beier und H. I. C. Tendeloo, Kolloid-Beih. **44**, 97 (1936).

[2]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **73**, 301 (1935); **87**, 128; **88**, 144 (1939).

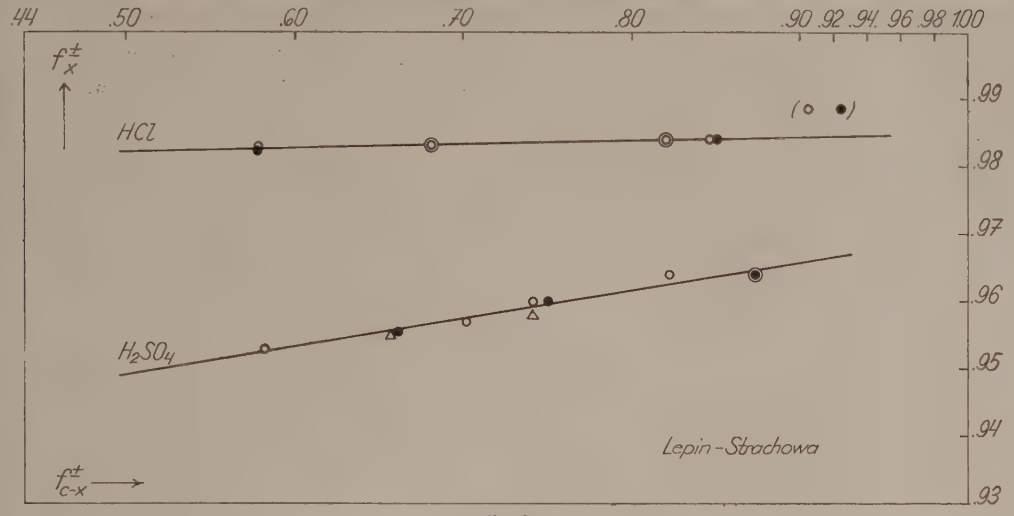


Fig. 2

Wesentlich erscheint, daß die lineare Gleichung nur für starke Elektrolyte gilt, nicht aber z. B. für die Adsorption von CH_3COOH oder CdJ_2 unter den gleichen Versuchsverhältnissen. Das entspricht der Tatsache, daß die Debye-Hückelsche Theorie, auf Grund derer die hier benutzten Aktivitätskoeffizienten berechnet wurden, bekanntlich ebenfalls nur für starke Elektrolyte aufgestellt worden ist.

Bei extrem großen Verdünnungen und extrem konzentrierten Lösungen hört der Gültigkeitsbereich der linearen Gleichung auf, was nicht zu verwundern ist. Speziell im Gebiete von Molaritäten etwa > 1 ist auch die Debye-Hückel'sche Theorie, wenigstens in ihrer einfachen Form, nicht mehr anwendbar. Umgekehrt spielen im Bereich der großen Verdünnungen chemische und elektrochemische Reaktionen z. B. der Säuren mit den Aschebestandteilen oder aber auch mit den „Oberflächenoxyden" der Kohle eine besondere Rolle. Die Adsorptionsisotherme für das ganze mögliche Konzentrationsgebiet hat eine S-förmige Gestalt, wie Fig. 3 nach Wo. Ostwald zeigt. Auch für diese denkbar allgemeinste

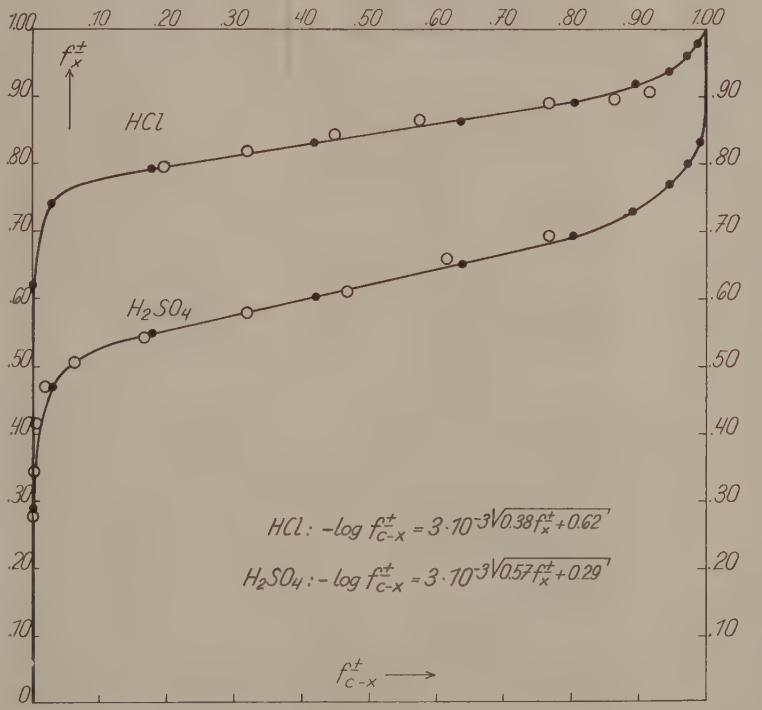


Fig. 3

Adsorptionsisotherme ist von Wo. Ostwald und K. Hoffmann eine Gleichung mit nur drei Konstanten angegeben worden von der Form:

$$-\log f_{c-x} = a \cdot 10^{-a\sqrt{b f_x + c}}.$$

Wie gut diese Gleichung mit der Erfahrung stimmt, zeigt Fig. 3, in der die ausgezogenen Linien mit kleinen ausgefüllten Punkten die errechneten Kurven, während die größeren, kreisförmigen Zeichen die experimentellen Punkte darstellen.

Eine weitere überraschend einfache Beziehung ergab sich bei Berücksichtigung der Tatsache, daß man bei Elektrolyten mit verschiedener Wertigkeit der beiden Ionen bekanntlich auch verschiedene Aktivitätskoeffizienten berechnen kann. Es gibt allgemein folgende Möglichkeiten:

$f^{\pm}$ = Gesamt-A.K.
f^{+} = Einzel-Kationen-A.K.
f^{-} = Einzel-Anionen-A.K.
${}^{n}f^{+}$ = Einzel-Kationen-A.K. bezogen auf ein Kation.
${}^{n}f^{-}$ = Einzel-Anionen-A.K. bezogen auf ein Anion.

Für binäre Elektrolyte von beliebigem Bautypus gelten dann für H_2O und 18° die Definitionsgleichungen:

$$-\log f^{\pm} = 0{,}505 \cdot z_1 \cdot z_2 \sqrt{u}$$
$$-\log f^{+} = 0{,}505 \cdot z_1^2 \sqrt{u}$$
$$-\log f^{-} = 0{,}505 \cdot z_2^2 \sqrt{u}$$
$$-\log {}^{n}f^{+} = 0{,}505 \cdot z_1^2 \sqrt{u/n} \text{ usw.,}$$

worin z_1 und z_2 die beiden Wertigkeiten der Ionen, u die Ionenstärke $= {}^1/_2 (m_1 \cdot z_1^2 + m_2 \cdot z_2^2)$, m = Molarität und n = Anzahl der betr. Ionen im Molekül sind.

Für (1—1)-wertige Elektrolyte, z. B. HCl, ist u immer $= m$. Ferner sind hier offenbar $f^{\pm} = f^{+} = f^{-} = {}^{n}f^{+}$.

Für die hier ebenfalls betrachteten (1_2—2)-wertigen Elektrolyte, z. B. H_2SO_4, haben wir dann:

$$-\log f^{\pm} = 0{,}505 \cdot 2\sqrt{3\,m}$$
$$-\log f^{+} = 0{,}505 \cdot 1\sqrt{3\,m}$$
$$-\log {}^{n}f^{+} = 0{,}505 \cdot 1\sqrt{1{,}5\,m}$$
$$-\log f^{-} = 0{,}505 \cdot 4\sqrt{3\,m}$$

Es wurde von Wo. Ostwald nun gezeigt, daß man durch Heranziehung dieser Einzel-A.K. die linearen Adsorptionsisothermen ein- und zweibasischer Säuren (z. B. HCl und H_2SO_4) zur Deckung bringen kann. Die am selben Adsorbens gemessenen Versuche mit HCl und H_2SO_4 können also mit einer einzigen Gleichung und denselben Konstanten quantitativ dargestellt werden.

Freilich besteht bei der Prüfung dieser A.K.-Valenzbeziehung noch eine Unklarheit darin, daß bei einigen Versuchen des Schrifttums die A.K.-Geraden von HCl und H_2SO_4 durch die Funktion ${}^{n}f_{c-x}{}^{+}$, ${}^{n}f^{+}$ und bei anderen durch die Funktion $f_{c-x}{}^{\pm}$, ${}^{n}f^{+}$ zur Deckung gebracht werden. Eine Erklärung dieser Diskrepanz war bisher nicht möglich.

2. Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Da das Versuchsmaterial zur Prüfung der neuen Adsorptionsisothermen im vorliegenden Schrifttum keineswegs sehr groß ist, bestand die Aufgabe zunächst darin, weitere Versuchsreihen über die Adsorption starker Säuren an Kohle beizubringen. An diesem Versuchsmaterial sollte zunächst die Gültigkeit der Linearitätsbeziehung erneut geprüft werden. Eine zweite, vielleicht noch wichtigere Aufgabe bestand darin, zu versuchen, ob sich die erwähnte Unklarheit in der Gültigkeit der Valenzbeziehung vielleicht experimentell aufklären ließe. In den Arbeiten von Wo. Ostwald wurde an Hand der bisher vorliegenden Daten gezeigt, daß die Linearitätsbeziehung sowohl für aschehaltige als auch für annähernd entaschte Kohlen gilt, vorausgesetzt, daß die üblichen Verhältnisse zwischen Menge Adsorbens und Volumen der Lösung eingehalten werden. Der Aschengehalt und dementsprechend sekundäre chemische Reaktionen scheinen also bei der Frage der Gültigkeit der Linearitätsbeziehung keine ausschlaggebende Rolle zu spielen. Bei der Prüfung der Valenzbeziehung erscheint aber die Frage nach der Rolle des Aschegehaltes keineswegs in demselben einfachen Sinne entschieden. Das Ziel der Untersuchung war also besonders auf den Punkt gerichtet, festzustellen, ob bei Berücksichtigung des Aschegehaltes die erwähnte Unklarheit in der Valenzbeziehung vielleicht aufgeklärt werden könnte.

3. Versuchsmethodik.

Für die Versuche fanden 5 verschiedene Adsorptionskohlen von der Firma Merck, Darmstadt, Verwendung, mit einem Aschegehalt, der, wie die folgende Tabelle zeigt, zwischen den Werten 1,5 und 16,4 schwankt.

Tabelle I. Aschengehalte der Kohlen.

Bezeichnung	Name	Aschegehalt in Proz.
I	Aktivkohle	1,5
II	Weinkohle	2,9
III	Lindenholzkohle	3,1
IV	Buchenholzkohle	3,4
V	Schwammkohle	16,4

In den folgenden Ausführungen, sowie in den Tabellen und Figuren sind die Kohlen stets mit der gleichen Bezeichnung wie in vorstehender Tabelle versehen.

Die Adsorptionsversuche an sämtlichen Kohlen wurden mit HCl und H_2SO_4 durchgeführt. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, sind sämtliche Säurekonzentrationen nicht in Normalitäten, sondern auch bei H_2SO_4 in Molaritäten angegeben. Für jeden Versuch wurden 5 g der betreffenden Kohle und jeweils 100 ccm der Säure angewandt und dann eine Stunde unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen. Angefangen von der Molarität 2 gab es noch bis 0,01 *m* abwärts meßbare Werte für fast alle Kohlen. Für die Molarität 0,005 war nur noch bei Aktivkohle, und da auch nur für H_2SO_4 noch meßbare Adsorption festzustellen. Nach einer Stunde wurde die Säurelösung von der Kohle durch ein trockenes Filter in einen trockenen Erlenmeier filtriert, jeweils 20 ccm austitriert, und aus diesem Titrierwert die Gleichgewichtskonzentration ($c—x$) und die virtuelle Konzentration x in Molen pro Liter berechnet. Jeder Versuch wurde zweimal angestellt und zweimal titriert, so daß die angegebenen experimentellen Zahlen Mittelwerte von 4 Meßzahlen darstellen. Gelegentlich wurden auch 6 Einzelmessungen gemittelt.

Für die einzelnen, so erhaltenen ($c—x$)- und x-Werte wurden dann die folgenden Aktivitätskoeffizienten berechnet: $f^{\pm}$, f^{+} und ${}^{n}f^{+}$ für HCl und H_2SO_4, wobei für HCl gilt, daß $f^{\pm} = f^{+} = {}^{n}f^{+}$ ist.

4. Ergebnisse.

In den Tabelle II bis XVIII sind die erhaltenen gemessenen wie berechneten Werte für jede Kohle einzeln zusammengestellt. Man erkennt aus den Tabellen, daß ein sehr großes Konzentrationsgebiet gemessen wurde, nämlich in der Regel der Bereich 0,005 bis 2 *m*, ein Konzentrationsverhältnis also von 1:400. Für die vorliegende Untersuchung ist dies ein sehr wichtiger Punkt, da besonders festgestellt werden sollte, wie weit der lineare Verlauf sich bis in die Gebiete extremer Konzentrationen verfolgen läßt. Im Sinne der physikalischen Aktivitätstheorie der Elektrolyte ist natürlich eine Untersuchung bis in das Gebiet von 2 *m* übertrieben, da wenigstens die einfache Theorie schon bei viel kleineren Konzentrationen versagt.

In entsprechend großem Umfange variiert in den Tabellen auch der Wert von x, also die adsorbierte Menge, mit der Konzentration. Wir

Tabelle II. HCl an Kohle I, Aktivkohle.

c	$c—x$	x	$f^{\pm}_{c-x}$	$f^{\pm}_{x}$
0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,921
0,01	0,0007	0,0093	0,970	0,894
0,02	0,0081	0,0119	0,901	0,881
0,05	0,0363	0,0137	0,801	0,873
0,1	0,0837	0,0163	0,714	0,862
0,2	0,1815	0,0185	0,609	0,854
0,5	0,4748	0,0252	0,449	0,831
1	0,9635	0,0365	0,320	0,801
2	1,9440	0,0556	0,198	0,760

Tabelle III. HCl an Kohle II, Weinkohle.

0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,921
0,01	0,0000	0,0100	1,000	0,890
0,02	0,0004	0,0196	0,977	0,850
0,05	0,0231	0,0269	0,838	0,826
0,1	0,0705	0,0295	0,734	0,819
0,2	0,1686	0,0314	0,620	0,814
0,5	0,4604	0,0396	0,454	0,793
1	0,9510	0,0490	0,322	0,773
2	1,9350	0,0650	0,198	0,743

Tabelle IV. HCl an Kohle III, Lindenholzkohle.

0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,921
0,01	0,0000	0,0100	1,000	0,890
0,02	0,0069	0,0131	0,908	0,875
0,05	0,0354	0,0146	0,804	0,869
0,1	0,0824	0,0176	0,716	0,857
0,2	0,1803	0,0197	0,610	0,849
0,5	0,4760	0,0240	0,448	0,835
1	0,9700	0,0300	0,318	0,818
2	1,9600	0,0400	0,196	0,793

Tabelle V. HCl an Kohle IV, Buchenholzkohle.

0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,921
0,01	0,0000	0,0100	1,000	0,890
0,02	0,0059	0,0141	0,915	0,871
0,05	0,0341	0,0159	0,807	0,864
0,1	0,0814	0,0186	0,718	0,854
0,2	0,1795	0,0205	0,611	0,847
0,5	0,4744	0,0256	0,499	0,830
1	0,9680	0,0320	0,318	0,812
2	1,9575	0,0425	0,197	0,787

Tabelle VI. HCl an Kohle V, Schwammkohle.

0,005	0,0000	0,0050	1,000	0,921
0,01	0,0000	0,0100	1,000	0,890
0,02	0,0000	0,0200	1,000	0,848
0,05	0,0000	0,0500	1,000	0,771
0,1	0,0000	0,1000	1,000	0,692
0,2	0,0510	0,1490	0,769	0,638
0,5	0,2976	0,2024	0,530	0,593
1	0,7615	0,2385	0,363	0,567
2	1,7470	0,2530	0,215	0,537

finden z. B. Variationen im Betrage von 1:51 für HCl und 1:13 für H_2SO_4. Trotzdem zeigen die Tabellen bereits, daß nur in seltenen Fällen das „Maximum", richtiger der Endwert der Adsorption erreicht worden ist, nämlich nur bei Kohle V, Schwammkohle, nach chemischer Ent-

Tabelle VII. H_2SO_4 an Kohle I, Aktivkohle.

c	$c-x$	x	$f^{\pm}_{c-x}$	$f^{\pm}_{x}$	f^{+}_{c-x}	f^{+}_{x}	${}^{n}f^{+}_{c-x}$	${}^{n}f^{+}_{x}$
0,005 *m*	0,0002	0,0048	0,945	0,757	0,965	0,870	0,980	0,906
0,01	0,0035	0,0065	0,788	0,723	0,887	0,850	0,919	0,891
0,02	0,0117	0,0083	0,647	0,693	0,804	0,832	0,857	0,878
0,05	0,0387	0,0113	0,453	0,652	0,673	0,807	0,755	0,859
0,1	0,0860	0,0140	0,307	0,621	0,554	0,788	0,659	0,845
0,2	0,1824	0,0176	0,179	0,586	0,422	0,766	0,544	0,828
0,5	0,4745	0,0255	0,062	0,526	0,250	0,725	0,375	0,797
1	0,9658	0,0342	0,019	0,475	0,138	0,689	0,247	0,768
2	1,9525	0,0475	0,004	0,416	0,060	0,645	0,137	0,733

Tabelle VIII. H_2SO_4 an Kohle II, Weinkohle.

0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,752	1,000	0,867	1,000	0,904
0,01	0,0003	0,0097	0,933	0,673	0,966	0,820	0,974	0,869
0,02	0,0066	0,0134	0,721	0,627	0,849	0,771	0,891	0,848
0,05	0,0336	0,0164	0,478	0,597	0,691	0,773	0,770	0,833
0,1	0,0806	0,0194	0,319	0,571	0,564	0,755	0,667	0,820
0,2	0,1780	0,0220	0,183	0,550	0,428	0,744	0,548	0,810
0,5	0,4725	0,0275	0,063	0,513	0,250	0,718	0,376	0,790
1	0,9655	0,0345	0,019	0,473	0,138	0,688	0,247	0,768
2	1,9520	0,0480	0,004	0,414	0,060	0,643	0,137	0,732

Tabelle IX. H_2SO_4 an Kohle III, Lindenholzkohle.

0,005 *m*	0,000	0,0050	1,000	0,752	1,000	0,867	1,000	0,904
0,01	0,0041	0,0059	0,773	0,734	0,879	0,857	0,912	0,896
0,02	0,0140	0,0060	0,621	0,732	0,788	0,856	0,845	0,896
0,05	0,0438	0,0062	0,430	0,728	0,656	0,853	0,742	0,894
0,1	0,0935	0,0065	0,285	0,723	0,540	0,850	0,647	0,891
0,2	0,1936	0,0064	0,170	0,725	0,412	0,851	0,535	0,892
0,5	0,4925	0,0075	0,059	0,706	0,243	0,840	0,368	0,884
1	0,9908	0,0092	0,018	0,679	0,135	0,824	0,242	0,872
2	1,9885	0,0115	0,003	0,649	0,058	0,806	0,134	0,855

Tabelle X. H_2SO_4 an Kohle IV, Buchenholzkohle.

0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,752	1,000	0,867	1,000	0,904
0,01	0,0037	0,0063	0,783	0,726	0,885	0,852	0,917	0,893
0,02	0,0135	0,0065	0,626	0,723	0,791	0,850	0,847	0,891
0,05	0,0433	0,0067	0,432	0,719	0,658	0,848	0,745	0,890
0,1	0,0928	0,0072	0,293	0,710	0,541	0,843	0,648	0,886
0,2	0,1922	0,0078	0,171	0,701	0,414	0,837	0,536	0,882
0,5	0,4910	0,0090	0,059	0,682	0,244	0,826	0,369	0,874
1	0,9900	0,0100	0,018	0,668	0,135	0,816	0,242	0,867
2	1,9880	0,0120	0,003	0,643	0,058	0,802	0,134	0,856

Tabelle XI. H_2SO_4 an Kohle V, Schwammkohle.

0,005 *m*	0,0000	0,0050	1,000	0,752	1,000	0,867	1,000	0,904
0,01	0,0000	0,0100	1,000	0,668	1,000	0,818	1,000	0,867
0,02	0,0000	0,0200	1,000	0,566	1,000	0,752	1,000	0,818
0,05	0,0013	0,0487	0,865	0,402	0,930	0,641	0,949	0,730
0,1	0,0302	0,0698	0,500	0,345	0,705	0,587	0,781	0,686
0,2	0,1282	0,0718	0,236	0,340	0,486	0,583	0,564	0,683
0,5	0,4258	0,0742	0,073	0,334	0,269	0,578	0,396	0,678
1	0,9245	0,0755	0,021	0,331	0,144	0,575	0,254	0,676
2	1,9235	0,0765	0,004	0,328	0,061	0,566	0,139	0,668

aschung, siehe Tabelle XII und XIII. Auf eine Untersuchung der Adsorption in noch größeren Konzentrationen als 2 *m* wurde indessen verzichtet wegen der schon erwähnten Bedenken in der Anwendung der Aktivitätstheorie auf derartig konzentrierte Lösungen.

Die Fig. 4 und 5 zeigen die üblichen Adsorptionsisothermen: x als Funktion von $(c-x)$. Die

Einzelkurven unterscheiden sich stark in der Größe ihrer x-Werte, entsprechend der starken Variation im Adsorptionsvermögen der einzelnen Kohlensorten. Aus Fig. 5 kann man allerdings noch folgendes deutlich entnehmen: Man sieht sofort, daß die Kurven I und II sowie die Kurven III und IV sehr dicht beieinander liegen, was darauf schließen läßt, daß die Kohlen I mit

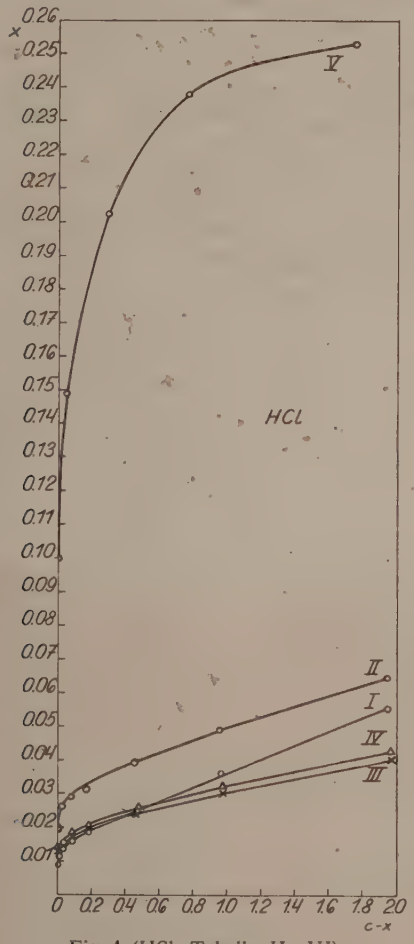


Fig. 4 (HCl, Tabelle II—VI).

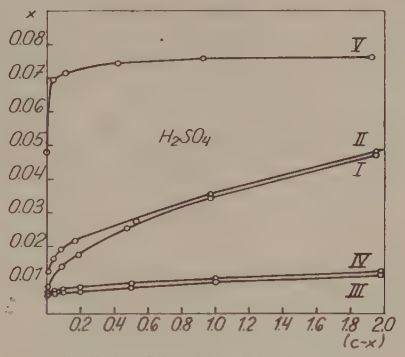


Fig. 5 (H_2SO_4, Tabelle VII—XI).

II (also Aktivkohle mit Weinkohle) und III mit IV (also Lindenholzkohle mit Buchenholzkohle) in bezug auf ihre Adsorptionsfähigkeit sehr ähnlich sind. Nicht ganz so ausgesprochen tritt dieses in Fig. 4 zutage, aber auch hier kann man dieselben Verwandtschaftsverhältnisse beobachten.

Tabelle XII. HCl an Kohle V, Schwammkohle, chemisch entascht.

c	$c-x$	x	$f^{\pm}_{c-x}$	$f^{\pm}_{x}$
0,01 *m*	0,0074	0,0026	0,905	0,942
0,02	0,0160	0,0040	0,863	0,929
0,05	0,0435	0,0065	0,785	0,911
0,1	0,0911	0,0089	0,704	0,896
0,2	0,1873	0,0127	0,605	0,877
0,5	0,4828	0,0172	0,446	0,859
1	0,9800	0,0200	0,316	0,848
2	1,9790	0,0210	0,195	0,845

Tabelle XIII. H_2SO_4 an Kohle V, Schwammkohle, chemisch entascht.

c	$c-x$	x	$f^{\pm}_{c-x}$	$f^{\pm}_{x}$	f^{+}_{c-x}	f^{+}_{x}	${}^{n}f^{+}_{c-x}$	${}^{n}f^{+}_{x}$
0,01 *m*	0,0073	0,0027	0,709	0,811	0,842	0,901	0,885	0,928
0,02	0,0163	0,0037	0,598	0,783	0,773	0,885	0,834	0,917
0,05	0,0434	0,0066	0,432	0,721	0,657	0,849	0,743	0,891
0,1	0,0914	0,0086	0,296	0,688	0,544	0,830	0,650	0,876
0,2	0,1880	0,0120	0,174	0,643	0,418	0,802	0,531	0,856
0,5	0,4852	0,0148	0,060	0,613	0,246	0,783	0,371	0,841
1	0,9843	0,0157	0,018	0,604	0,136	0,777	0,243	0,836
2	1,9843	0,0157	0,003	0,604	0,059	0,777	0,135	0,836

Tabelle XIV. HCl an Kohle V, Schwammkohle, chemisch entascht. Statt 5 g wurden 20 g pro 100 ccm angewandt.

c	$c-x$	x	$f^{\pm}_{c-x}$	$f^{\pm}_{x}$
0,02	0,0110	0,0090	0,885	0,896
0,05	0,0317	0,0183	0,811	0,855
0,1	0,0738	0,0262	0,729	0,826
0,5	0,4454	0,0546	0,460	0,762
1	0,9329	0,0671	0,325	0,740
2	1,9180	0,0820	0,200	0,717

Tabelle XV. 2,5 g Weinkohle und 50 ccm Säure, 24 Stunden.

c	$c-x$	x	$f^{\pm}_{c-x}$	$f^{\pm}_{x}$
0,05	0,0212	0,0288	0,844	0,821
0,1	0,0670	0,0330	0,740	0,810
0,2	0,1545	0,0405	0,628	0,791
0,5	0,448	0,052	0,459	0,767
1	0,938	0,062	0,324	0,749
2	1,920	0,080	0,200	0,720

Tabelle XVI. 5 g Weinkohle und 50 ccm Säure, 24 Stunden.

0,05	0,0021	0,0479	0,948	0,775
0,1	0,0421	0,0579	0,788	0,756
0,2	0,135	0,065	0,652	0,743
0,5	0,419	0,081	0,471	0,718
1	0,890	0,110	0,334	0,680
2	1,861	0,139	0,205	0,649

Tabelle XVII. 10 g Weinkohle und 50 ccm Säure, 24 Stunden.

0,05	0,0000	0,0500	1,000	0,771
0,1	0,0035	0,0965	0,934	0,697
0,2	0,077	0,123	0,725	0,665
0,5	0,346	0,154	0,505	0,634
1	0,808	0,192	0,352	0,601
2	1,738	0,262	0,216	0,551

Tabelle XVIII. 12,5 g Weinkohle und 50 ccm Säure, 24 Stunden.

0,05	0,0000	0,0500	1,000	0,771
0,1	0,000	0,1000	1,000	0,692
0,2	0,0490	0,1510	0,773	0,637
0,5	0,312	0,188	0,522	0,603
1	0,768	0,232	0,361	0,571
2	1,678	0,322	0,222	0,516

5. Ergebnisse mit entaschter Kohle.

Bei allen bisher angestellten Versuchen ist nun der Aschegehalt, oder richtiger dessen chemisch wirksamer Bestandteil, nicht berücksichtigt worden. Es galt daher, die Kohle von ihrer chemisch wirksamen Asche zu befreien, und dann die Adsorptionsversuche mit den entaschten Kohlen zu wiederholen. Die Asche bestand in der Hauptsache aus $CaCO_3$, Fe-Oxyden und SiO_2. Zu diesem Zwecke wurde die Kohle mit dem größten Aschegehalt (Schwammkohle 16,4 Proz.) mit starker HCl versetzt und etwa 5 Stunden auf einer Heizplatte bei 75 bis 80° erwärmt. Die so behandelte Kohle wurde abfiltriert, zunächst mit verdünnter HCl gewaschen, bis das Filtrat keine Eisen- oder Kalziumreaktion gab, dann mit viel H_2O, bis sich im Waschwasser kein Chlorion mehr nachweisen ließ, und schließlich bei 95° getrocknet. An der so entaschten Kohle wurden wie vorher abermals die Adsorptionsversuche mit HCl und H_2SO_4 durchgeführt. In Tabelle XII und XIII sind die Ergebnisse für die Adsorption von HCl und H_2SO_4 zusammengestellt, Fig. 6 zeigt die dazugehörigen Kurven, wobei die ungereinigten Kohlen mit V, die entaschten mit VA gekennzeichnet

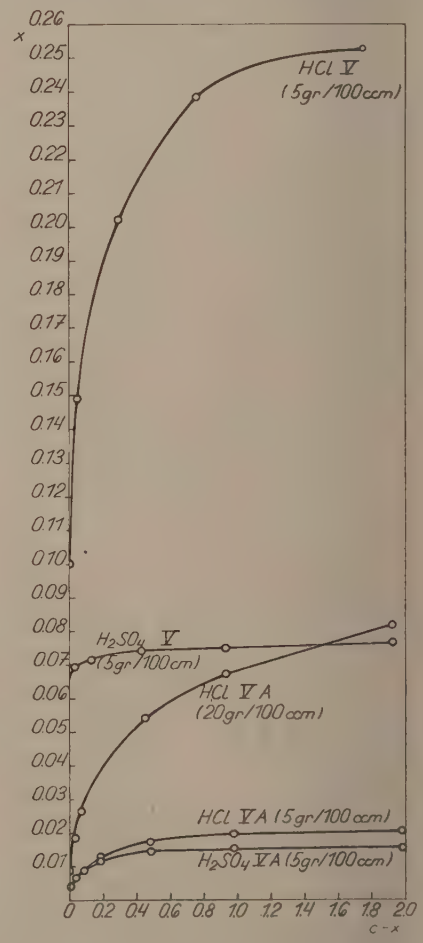


Fig. 6 (Tabelle VI, XI, XII, XIII, XIV).

sind. Man sieht, daß durch die Entfernung des chemisch wirksamen Aschegehaltes die Adsorptionsfähigkeit enorm sinkt. Die früher am stärksten adsorbierende Kohle wird durch die Entaschung zu der nunmehr am schlechtesten adsorbierenden Kohle, deren Adsorptionskurve mindestens bei HCl unterhalb aller anderen Adsorptionskurven verläuft.

Die wichtige Frage, wieweit dieses starke Absinken der Adsorptionsfähigkeit auf die Entfernung der in Säure löslichen Asche zurückzuführen ist und wieweit auf eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Kohle, kann folgendermaßen beantwortet werden: Die Auflösung der basischen Aschebestandteile in HCl und H_2SO_4 ist eine so typische Ionenreaktion, daß das Auftreten von Gleichgewichten, d. h. also unvollständigen Reaktionen, hier äußerst unwahrscheinlich ist. Man kann vielmehr annehmen, daß die Aschebestandteile wenigstens in erster Annäherung von den starken Säuren jeweils entsprechend der Molzahl der Säure in der angebotenen Lösung aufgelöst werden. Die Tatsache, daß bei der ungereinigten Kohle bis zu relativ hohen Konzentrationen der Titer der Lösungen nach der Adsorption $(c—x)$ gleich 0 gefunden wird, entspricht dieser Vorstellung. Die ersten Säuremengen werden also chemisch verbraucht. Würde es sich hier aber nur um eine chemische Reaktion und nicht um eine gleichzeitig stattfindende Adsorption handeln, so müßte die x, $(c—x)$-Kurve die Form eines rechten Winkels haben. Der Wert von $(c—x)$ würde im Falle einer rein chemischen Reaktion so lange gleich 0 bleiben, bis alle chemisch auflösbaren Aschebestandteile entfernt wären. Von diesem Punkte an würde die Säure keine chemische Wirkung mehr ausüben können. Der Wert von x bliebe konstant bei beliebiger Zunahme des Wertes von $(c—x)$; der zweite geradlinige Ast, die Horizontale, setzt unmittelbar bei dem Maximalwerte von x auf der Ordinate an.

Ein Blick auf die Adsorptionskurve der ungereinigten Kohle zeigt, daß diese Charakteristik einer vorwiegend chemischen Reaktion, also die Vortäuschung einer Adsorption, nicht vorhanden ist. Statt einer scharf oder auch nur annähernd gewinkelten Kurve erhalten wir bei der ungereinigten Kohle gerade Kurven von besonders stetiger Krümmung. Tatsächlich haben die Kurven von allen hier gefundenen die geringste Annäherung an eine Winkelkurve. Man kann also folgern, daß unzweifelhaft neben der chemischen Reaktion der Säure mit den Aschebestandteilen auch hier noch eine typische Adsorption auftritt.

Des weiteren ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß das starke Herabsinken der Adsorptionsfähigkeit durch die Säurebehandlung zu einem wesentlichen Teile auch auf eine Inaktivierung der Kohlenoberfläche zurückgeführt werden muß. Es ist dies auch keine neue Erkenntnis. Vielmehr ist die Inaktivierung von Kohle durch Reinigung ein sehr bekannter, unerwünschter Nebeneffekt[3]), der sich auch bei der Adsorption von chemisch inaktiven Stoffen, z. B. von Nichtelektrolyten wie Dämpfen organischer Lösungsmittel usw. zeigt.

Vielleicht der durchschlagendste Beweis dafür, daß der Aschegehalt bei den vorliegenden Adsorptionsversuchen keine ausschlaggebende Rolle spielt, ist aber der Vergleich der Adsorptionskurven in Fig. 4, 5 und 6 mit der Tabelle der Aschegehalte oben. Es ergibt sich aus der Tabelle, daß die beiden Kohlen I und II den geringsten Aschegehalt hatten und insbesondere weniger als die Kohlen III und IV. Trotzdem verlaufen die Adsorptionskurven für Kohle I und II sowohl bei HCl als auch bei H_2SO_4 wesentlich höher als die Adsorptionskurven der Kohlen III und IV mit dem größeren Aschegehalt. Es besteht also nicht einmal Symbasie zwischen Aschegehalt und Adsorptionsvermögen.

In Tab. XIV (siehe auch Fig. 6) ist noch eine weitere Versuchsreihe wiedergegeben, welche die Adsorption von HCl durch entaschte Kohle VA bei einer größeren Menge von Adsorbens (20 g statt 5 g pro 100 ccm) wiedergibt.

Sodann finden sich in Tabelle XV bis XVIII und in Fig. 7 eine nachträglich angestellte Versuchsreihe mit aschehaltiger Kohle II, bei der das Verhältnis $m:v$ soweit variiert wurde, als dies experimentell noch möglich war (2,5:12,5 g Kohle auf 50 ccm Lösung), und bei der statt wie üblich nach einer Stunde erst nach 24 Stunden Stehen titriert wurde. Es zeigte sich hierbei, daß die x-Werte in diesen Fällen noch ein wenig zunahmen, so daß die außerordentlich schnelle Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, wie wir sie bei Nichtelektrolyten oder schwachen Säuren finden, nicht ohne weiteres auch bei der Adsorption starker Säuren angenommen werden kann. Auch diese Versuche wurden doppelt ausgeführt.

[3]) Siehe z. B. die Arbeiten von F. E. Bartell und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1866 (1922); **45**, 1107 (1923); **46**, 1150 (1924); **47**, 1270 (1925); J. physic. Chem. **28**, 992 (1924); sowie von J. M. Kolthoff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 549 (1927).

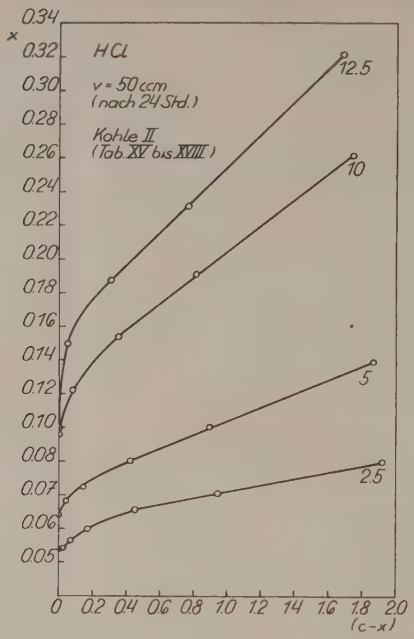


Fig. 7.

6. Berechnung.

A. Prüfung der Linearitätsbeziehung.

In voranstehenden Tabellen sowie in Fig. 8 bis 12 finden sich auch die f-Werte für x und $(c—x)$ angegeben bzw. im f_{c-x}, f_x-Diagramm aufgetragen. Aus allen Figuren geht hervor, daß die Kurven in einem größeren Bereich mittlerer Konzentrationen in guter Annäherung linear verlaufen. Zu beachten ist dabei das sehr große Konzentrationsgebiet, in dem Messungen und

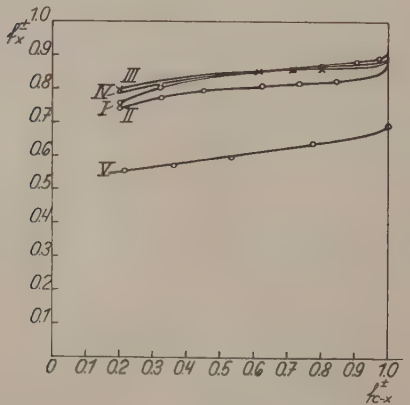


Fig. 8 (HCl, Tabelle II—VI).

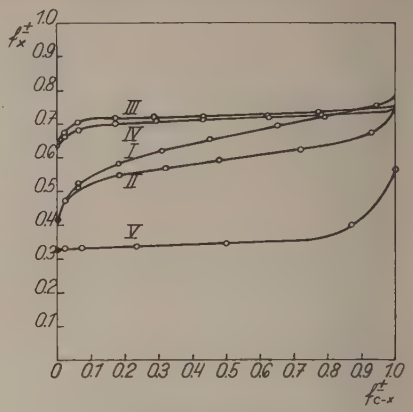


Fig. 9 (H_2SO_4, Tabelle VII—XI).

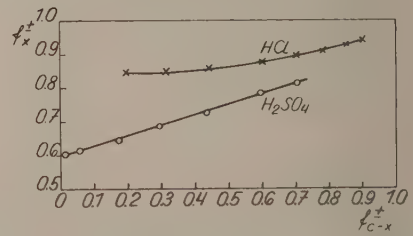


Fig. 10 (Tabelle XII und XIII; Kohle V, von chemisch wirksamer Asche befreit).

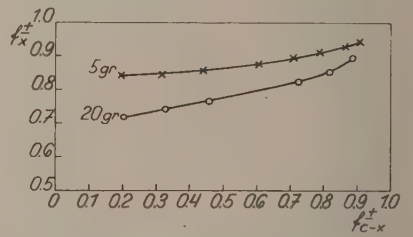


Fig. 11 (Tabelle XII und XIV; Kohle V, von chemisch wirksamer Asche befreit).

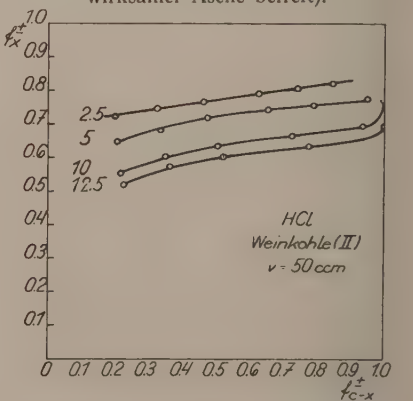


Fig. 12 (HCl, Tabelle XV—XVIII).

Tabelle XIX. Zur rechnerischen Prüfung der Linearitätsbeziehung im Gebiete mittlerer Konzentrationen.

	c	$\frac{f_x - b}{f_{c-x}} = a$
A. HCl		
1. Kohle I (Tabelle II)	0,005 *m*	**0,171**
$b = 0{,}750$	0,01	**0,148**
	0,02	**0,145**
	0,05	**0,154**
	0,1	**0,157**
	0,2	**0,171**
	0,5	**0,180**
	1	**0,159**
2. Kohle II (Tabelle XV)	0,05 *m*	**0,140**
$b = 0{,}703$ (2,5 g/50 ccm)	0,1	**0,138**
	0,2	**0,140**
	0,5	**0,139**
	1,0	**0,142**
3. Kohle II (Tabelle XVI)	0,05 *m*	**0,119**
$b = 0{,}662$ (5 g/50 ccm)	0,1	**0,117**
	0,2	**0,124**
	0,5	**0,119**
	1,0	(0,054)
4. Kohle II (Tabelle XVII)	0,05	(0,225)
$b = 0{,}546$ (10 g/50 ccm)	0,1	**0,162**
	0,2	**0,153**
	0,5	**0,174**
	1,0	**0,156**
5. Kohle II (Tabelle XVIII)	0,1 *m*	**0,176**
$b = 0{,}516$ (12,5 g/50 ccm)	0,2	**0,157**
	0,5	**0,167**
	1,0	**0,156**
B. H_2SO_4		
6. Kohle II (Tabelle VIII)	0,005 *m*	(0,232)
$b = 0{,}520$	0,01	**0,164**
	0,02	**0,148**
	0,05	**0,161**
	0,1	**0,160**
	0,2	**0,158**
7. Kohle IV (Tabelle X)	0,005 *m*	**0,057**
$b = 0{,}695$	0,01	**0,040**
	0,02	**0,045**
	0,05	**0,056**
	0,1	**0,051**
	0,2	**0,035**
C. HCl		
8. Kohle VA (Tabelle XII)	0,01 *m*	0,137
$b = 0{,}818$ (5 g/100 ccm)	0,02	0,129
	0,05	0,119
	0,1	0,111
	0,2	0,098
	0,5	0,092
	1	0,095
	2	0,138
9. Kohle VA (Tabelle XIV)	0,02 *m*	(0,251)
$b = 0{,}674$ (20 g/100 ccm)	0,05	0,223
	0,1	0,209
	0,5	0,191
	1	0,208
	2	0,215

Berechnungen ausgeführt wurden. Die f_{c-x}-Werte variieren bei HCl zwischen 1,000 und 0,196, bei H_2SO_4 sogar zwischen 1,000 und 0,003. Es ist also praktisch das ganze theoretisch mögliche, begrenzte Feld der f-Werte in Betracht gezogen worden. Diese Tatsache ist zu beachten beim Vergleich der in vorliegender Arbeit wiedergegebenen Figuren mit den früher publizierten Figuren bei Wo. Ostwald, die meist einen kleineren Ausschnitt aus dem hier gemessenen Konzentrationsgebiet darstellen und darum der Linearitätsbeziehung noch besser gehorchen.

Eine noch schärfere Prüfung des Zutreffens der Linearitätsbeziehung im Gebiete mittlerer Konzentrationen kann auf rechnerischem Wege durchgeführt werden, wie Tabelle XIX an einigen Beispielen sowohl für H_2SO_4 als auch für HCl zeigt. Wir finden z. B. bei Kohle I und HCl eine sehr gute Konstanz von:

$$a = \frac{f_x - b}{f_{c-x}}$$

über das große Konzentrationsgebiet von 0,005 bis ca. 1 *m*. Auch bei der Adsorption von H_2SO_4 gibt es, wie die Tabelle zeigt, sehr gute lineare Gebiete mittlerer Konzentration (bis etwa 0,2 *m*). Bei noch höheren Molaritäten versagt die lineare Beziehung, wie schon aus den obenstehenden Figuren hervorgeht.

Daß es auch Versuchsreihen gibt mit einem gewissen systematischen Gang der Konstantenwerte zeigt in Tabelle XIX Versuch 8 und 9. Es hat sich bisher noch nicht mit Sicherheit entscheiden lassen, unter welchen Versuchsbedingungen diese gelegentlichen Abweichungen von der sonst sehr guten Linearität auftreten, und es sind weitere Untersuchungen hierüber im Gang.

B. Prüfung der Wertigkeitsbeziehung.

Die Wertigkeitsbeziehung bei der Adsorption von Säuren (und anderen Elektrolyten) besteht, wie oben ausgeführt, darin, daß sich die A.K.-Adsorptionsisothermen ein- und zweibasischer Säuren zur Deckung bringen lassen, wenn man statt der Gesamt-Aktivitätskoeffizienten die Einzel-A.K. zur Berechnung heranzieht. Wo. Ostwald fand dabei an dem bisher publizierten Material zwei Fälle. Die Deckung war einmal möglich durch die Benutzung der Funktion: ${}^n f_{c-x^+}$, ${}^n f_{x^+}$, in anderen Fällen durch die Funktion: $f_{c-x^\pm}$, ${}^n f_x$, wobei es unklar blieb, woran diese Zweideutigkeit liegt.

Die Prüfung dieser Frage erfolgt graphisch durch die Fig. 13 bis 18. In allen diesen Figuren

erscheint als Abszisse der Gesamt-A.K. von $(c—x)$, also $f_{c-x}^{\pm}$. Gegenüber dieser stets festgehaltenen Abszisse variiert in den Figuren die Bedeutung der Ordinate, also die Definition von f_x. Und zwar finden sich in den Figuren folgende Einzel-A.K. als Ordinaten verwendet:

$f_x^{\pm}$ für H_2SO_4 und HCl,
${}^nf_x^{+}$ für H_2SO_4
und f_x^{+} für H_2SO_4.

Die HCl-Isotherme ist also stets festgehalten, während die H_2SO_4-Isothermen je nach der Art des verwendeten A.K. für f_x verschieden hoch zu liegen kommen. Das hier zu untersuchende Problem besteht also darin, festzustellen, in welchem Falle die H_2SO_4-Isotherme mit der festgehaltenen HCl-Isotherme zur Deckung kommt. In allen folgenden Figuren wird die festliegende HCl-Kurve als Nr. 1 bezeichnet und die mit Hilfe des Gesamt-A.K. $f_x^{\pm}$ berechnete H_2SO_4-Kurve als Nr. 2. Die Kurven mit den Ziffern 3 und 4 stellen also die verschiedenen Annäherungen zu einer Deckung mit der HCl-Kurve dar.

Fig. 13 und 14 zeigen die Prüfung dieser Wertigkeitsbeziehung für die beiden Kohlen mit dem kleinsten Aschegehalt (1,5 und 2,9 Proz.). Man sieht, wie bei Verwendung der Definition f_x^{+} (Kurve 3) zwar die H_2SO_4-Isotherme stark nach oben rückt, aber keineswegs mit der HCl-Isotherme zur Deckung kommt. Wohl aber erhalten wir eine recht gute Annäherung einer Deckung, wenn wir die Funktion ${}^nf^{+}$ für H_2SO_4 anwenden (Kurve 4). In Fig. 13 verläuft dabei Kurve 4 besonders im Gebiete großer Molaritäten (kleiner f_{c-x}-Werte) etwas unterhalb der HCl-Kurve. In Fig. 14 verläuft die Kurve 4 umgekehrt, etwas oberhalb der HCl-Kurve. In erster Annäherung kann man aber zweifellos von einer Deckung

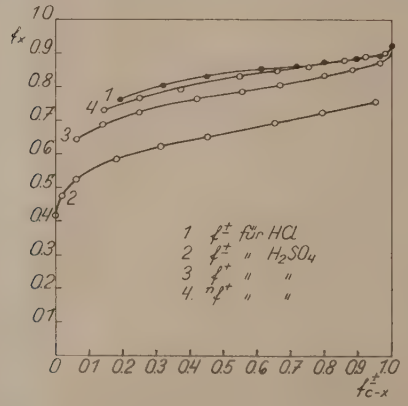


Fig. 13 (Kohle I; Tabelle II und VII; Aschegehalt 1,5 Proz.).

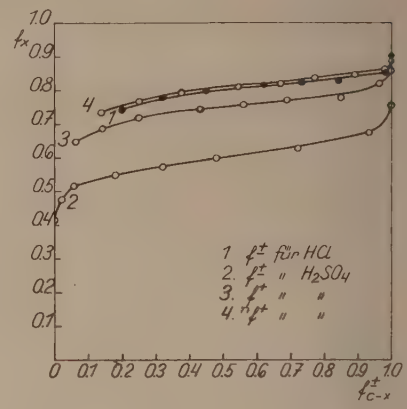


Fig. 14 (Kohle II; Tabelle III und VIII; Aschegehalt 2,9 Proz.).

beider Kurven sprechen, also von der annähernden Gültigkeit der Wertigkeitsbeziehung.

Wesentlich anders fällt die Prüfung der Wertigkeitsbeziehung aus bei den Kohlen mit höheren Aschegehalten, wie sie in Fig. 15, 16 und 17 angeführt wird. Man sieht, wie die Kurven 3 und 4 nicht nur nicht zur Deckung mit der HCl-Kurve kommen, sondern man sieht vor allen Dingen, wie auch der Kurvenverlauf der 3- und 4-Isothermen sich wesentlich unterscheidet von dem Verlauf der HCl-Kurve. Die 3 Kurven schneiden jedesmal die HCl-Kurve; sie verlaufen also viel flacher. Ebenso gemeinsam ist die andere Anomalie: Die 4 Kurven verlaufen in allen 3 Fällen deutlich oberhalb der HCl-Kurven. Besonders deutlich wird dieses Verhalten — und damit die Ungültigkeit der Wertigkeitsbeziehung — gezeigt von der Kohle 5 (Fig. 17) mit dem extremen Aschegehalt von 16,4 Proz.

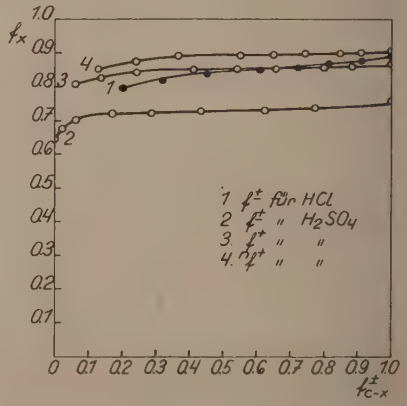


Fig. 15 (Kohle III; Tabelle IV und IX; Aschegehalt 3,1 Proz.).

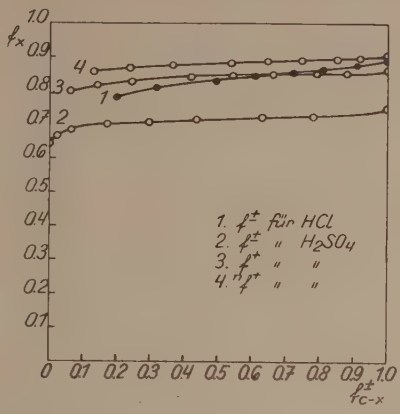


Fig. 16 (Kohle IV; Tabelle V und X; Aschegehalt 3,4 Proz.).

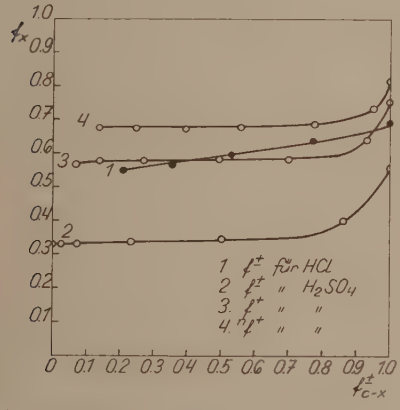


Fig. 17 (Kohle V; Tabelle VI und XI; Aschegehalt 16,4 Proz.).

Es ergibt sich also mit aller wünschenswerten Deutlichkeit zweierlei:

a) Für die Gültigkeit der Wertigkeitsbeziehung kommt nur die Adsorption an aschefreien bzw. wenigstens aschearmen Kohlen in Frage.

b) Für die Wertigkeitsbeziehung kommt im Falle starker Säuren (HCl und H_2SO_4) nur die Definition $^{n}f_x^{+}$ für den Einzel-A.K. in Frage, nicht die Definition f_x^{+}.

Die Richtigkeit voranstehender Folgerungen wird nun endgültig bestätigt durch Fig. 18, in der die Prüfung der Wertigkeitsbeziehung an der entaschten Kohle VA vorgeführt wird. Man sieht in dieser Figur eine ungewöhnlich gute Deckung der 4-Kurve mit der HCl-Kurve. Diese ausgezeichnete Bestätigung der Wertigkeitsbeziehung erscheint um so bemerkenswerter, als, wie schon erwähnt, das Adsorptionsvermögen

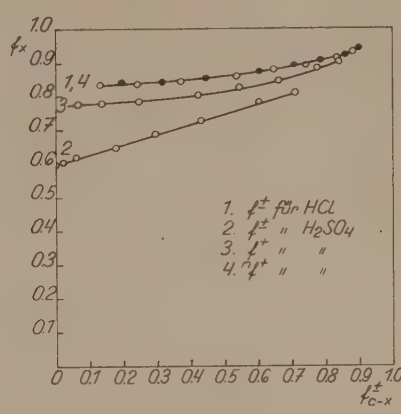


Fig. 18 (Kohle V; Tabelle XII und XIII; von chemisch wirksamer Asche befreit).

dieser Kohle durch die chemische Reinigung ganz erheblich gesunken war. Im Gegensatz zur Linearitätsbeziehung, für deren Gültigkeit ein möglichst großes spezifisches Adsorptionsvermögen besonders günstig zu sein scheint, zeigt sich, daß die Gültigkeit der Wertigkeitsbeziehung nicht von der Größe des Adsorptionsvermögens abhängig ist.

7. Zusammenfassung.

1. Es wurden an fünf Kohlenarten quantitative Versuche über die Adsorption von HCl und H_2SO_4 über ein sehr großes Konzentrationsgebiet (0,005 bis 2 *m*) angestellt und die Adsorptionsisothermen (Konzentrationsfunktionen) bestimmt.

2. Neben aschehaltigen Kohlen wurde eine Kohle weitgehend entascht in bezug auf mineralische Bestandteile, die mit Säuren reagieren konnten.

3. Bei der Prüfung der neuen von Wo. Ostwald hervorgehobenen Beziehungen zwischen Adsorption und dem Aktivitätskoeffizienten der in Frage kommenden Lösungen starker Elektrolyte ergab sich folgendes:

a) Die lineare Gleichung $f_x = af_{c-x} + b$, worin f_x und f_{c-x} die Aktivitätskoeefizienten für die virtuelle Konzentration x und die Gleichgewichtskonzentration $(c—x)$ bedeuten, gilt auch bei den vorliegenden Versuchen mit guter Annäherung im Gebiete mittlerer Säurekonzentration entsprechend den früheren Befunden von Wo. Ostwald.

b) Die bisher noch nicht ganz klare Wertigkeitsbeziehung, gemäß der die Kurven ein-

und zweibasischer Säuren (HCl und H_2SO_4) zur Deckung gebracht werden können bei geeigneter Wahl der Aktivitätskoeffizienten, wurde ebenfalls geprüft mit folgendem eindeutigem Resultat: Die Wertigkeitsbeziehung gilt, d. h. die Deckung der zwei Isothermen erfolgt nur bei Verwendung von aschearmer bzw. entaschter Kohle, in diesem Fall aber ausgezeichnet. In der Wertigkeitsbeziehung ist für die zweibasische Säure der auf ein Kation bezogene Aktivitätskoeffizient $^{n}f^{+}$ zu verwenden.

* * *

Ich danke Herrn Prof. Wo. Ostwald für sein freundliches Interesse an voranstehenden Untersuchungen.

Aus dem Radiologischen Institut der Kgl. Universität Budapest (Ungarn).

Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. II.

Von L. Imre (Budapest, Ungarn). (Eingegangen am 29. März 1940)

In unserer ersten Mitteilung[1]) (weiter unten zitiert als I) wurde gezeigt, daß die Konstanten der Adsorptionsisotherme für sog. Selbstadsorptionssysteme — unter Voraussetzung der formalen Gültigkeit der Langmuir'schen Isothermengleichung — vorausberechnet werden können auf Grund folgender Tatsachen: 1. Für die Existenz von „aktiven Stellen" (Adsorptionsstellen) an der Oberfläche ist die Umkristallisationstendenz des Adsorbens verantwortlich. 2. Das Phasenvolumen des Adsorptivs in dem adsorbierten Zustand ist durch das Phasenvolumen des Adsorbens eindeutig festgelegt. Bevor nun zu komplizierteren Adsorptionssystemen übergegangen werden soll, mögen in der vorliegenden Arbeit diese beiden Grundsätze in einigen ihrer Konsequenzen geprüft werden, mit besonderer Rücksicht auf weitere praktische Anwendungsmöglichkeiten radioaktiver Arbeitsmethoden.

Es mögen also hier zwei Hauptfragen zur Diskussion gestellt werden, betreffend 1. gewisse Eigentümlichkeiten der aktiven Stellen, 2. eine allgemeine radioaktive Methode zur Bestimmung der Phasenvolumina adsorbierter Ionen.

1. Kinetische Betrachtungen über das Wesen der „aktiven Stellen" (Adsorptionsstellen) kristalliner Oberflächen. (Experimentell gemeinsam mit G. Mohar, Budapest.)

Die seit langem bewährte Annahme, daß die Elementarprozesse der Grenzflächenerscheinungen (Adsorption, Katalyse usw.) nicht gleichmäßig an der ganzen Oberfläche verteilt sind, sondern sich meist diskontinuierlich auf gewisse ausgezeichnete, chemisch besonders aktive Bezirke von molekularer Größe beschränken, ließ sich in der neueren Zeit allmählich zu einer mehr begründeten Auffassung der aktiven Stellen als Stellen der Oberfläche mit Überschußenergie entwickeln[2]). Im Sinne dieser Auffassung sind die aktiven Stellen energiereicher als die übrigen Bezirke der Oberfläche, und infolge dieses Energieüberschusses wird die Aktivierungsenergie von chemischen Elementarprozessen an solchen aktiven Stellen stark herabgesetzt.

Auch die Frage des Zustandekommens dieser Überschußenergie ist verschiedentlich aufgeworfen und zu beantworten gesucht worden. Die meisten Forscher suchen sich die aktiven Stellen als durch die Herstellungsart des festen Körpers präformiert vorzustellen, sie also letzten Endes kristallgeometrisch als Stellen von molekularer Unregelmäßigkeit in den Gitterflächen zu deuten[3]).

Rein qualitativ sind diese Ansichten durchaus vereinbar mit den Erfahrungen über die Umkristallisation des Adsorbens, aus denen wir unseren Aktivzentrums-Begriff hergeleitet haben. Es ist nämlich zu erwarten, daß die aus der Lösung an die Oberfläche kommenden Ionen mit großer Wahrscheinlichkeit an solchen Stellen der festen Wand haften bleiben, an denen die wechselseitige Energie von Adsorptiv-Ion und Adsorbens-Gitter groß ist. Die Umgebung solcher Stellen wird also gittermäßig weiter gebaut, auf Kosten von Stellen mit kleinerer wechselseitiger Energie, an denen ja die Gitterbestandteile leichter zurückgelöst werden. Eine etwas genauere, mehr ins Zahlenmäßige gehende Durchführung der Vorstellungen über den Zusammen-

[1]) L. Imre, Kolloid-Z. **87**, 12 (1939).

[2]) Vgl. hierüber z. B.: G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkte d. chem. Kinetik (Berlin 1931).

[3]) Literaturangaben siehe z. B. bei: E. Cremer und S. Flügge, Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 453 (1939).

hang zwischen den aktiven Zentren und der Umkristallisation ergibt indessen beachtenswerte Folgerungen, die geeignet erscheinen dürften, unsere Kenntnisse über die Natur der aktiven Stellen zu erweitern.

Um das Problem von der quantitativen Seite her erfassen zu können, müssen wir zunächst die Bedingungen auffinden, unter denen ein solches heterogenes System in Gleichgewicht erhalten werden kann[4]). Ein feindisperses, künstlich hergestelltes Kristallpulver, in Berührung mit seiner gesättigten Lösung ist nämlich ganz streng genommen kein Gleichgewichtssystem, weil seine spezifische Oberflächengröße sich erfahrungsgemäß dauernd verkleinert und seine Gitterstruktur (sowohl die innere, wie die oberflächliche) eine fortwährende Änderung erleidet, indem eine stabile, durch ein Energieminimum gekennzeichnete Anordnung aller Gitterbestandteile angestrebt wird. Infolge eines solchen Bestrebens kommt die Umkristallisation zustande, indem von Zeit zu Zeit gewisse Bestandteile der Oberfläche (ob einzeln oder gruppenweise als zusammenhängende Unterkeime) abgesondert bzw. hoch angeregt werden. Ja, auch von der Herstellung her können in der Oberfläche solche Gittermoleküle anwesend sein, die infolge der Geometrie ihrer Umgebung als in höherem Energieniveau (relativ zur Durchschnittsmolekel) befindlich angesehen werden müssen. Solche Bestandteile des Gitters sind verhältnismäßig lose gebunden und infolgedessen können sie leicht abgelöst werden.

Ein solches Ablösen stört aber schon das Gleichgewicht in der Grenzschicht. In dem normalen Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase verlaufen nämlich an der festen Wand nur elementare, aus je einem Elementarakt bestehende Austauschprozesse, wobei jedes, noch so kleines Flächenelement der Oberfläche vollkommen ungeändert bleibt. Bei Vorhandensein dieses Gleichgewichtes strömt aus der Lösung zeiteinheitlich die Menge $D/\delta \cdot F \cdot \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}$ gelöster Bestandteile an die Oberfläche[5]), und eine ebenso große Menge von Oberflächenbestandteilen (eben die ausgetauschten) diffundiert in das Innere der Lösung hinein. Kommt aber außerdem noch eine weitere, von den oben beschriebenen, hoch angeregten, ohne Austausch ablösbaren Oberflächenbestandteilen herrührende Menge q zur Rückdiffusion hinzu, so müssen wir — in Gedanken — auch von der Lösung her eine um diese Größe q vermehrte Menge gelöster Bestandteile an die Oberfläche bringen, damit das Gleichgewicht im strengsten Sinne des Wortes bewahrt wird. Indem wir also zeiteinheitlich die Menge $q + D/\delta \cdot F \cdot \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}$ gelöster Gitterbestandteile an die Oberfläche bringen, dient der Bruchteil

$$\frac{q}{q + D/\delta \cdot F \cdot \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}}$$

von dieser Menge dazu, dem Umkristallisationsbestreben das Gleichgewicht zu halten, eben dadurch, daß sie — über die üblichen Austauschprozesse hinaus — an der festen Wand angelagert (adsorbiert) wird. Diese Verhältniszahl ist also gleich dem Verhältnis der zeiteinheitlich erfolgenden elementaren Anlagerungs-(Adsorptions-)prozesse zur Gesamtzahl von Anlagerungs- und Austauschprozessen, also auch gleich dem „aktiven Bruchteil" der Oberfläche, das ist:

$$\frac{z}{X} = \frac{q}{q + D/\delta \cdot F \cdot \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}} \qquad (1)$$

(z = Zahl der aktiven Stelle, X = Zahl sämtlicher Oberflächenmolekeln).

Nun wollen wir die q-Werte berechnen. Es seien im stationären Zustand insgesamt N solche Bestandteile in der festen Wand vorhanden, die ohne Austausch in Lösung gehen können. Im Sinne unserer obigen Darstellungen sind diese Wand-Bestandteile weniger stark gebunden als die übrigen Gitterbestandteile. Ihre Bindungsenergien seien $E_0, E_1, E_2, \ldots, E_i, \ldots, E_k$, und zwar es sei allgemein n_i ($i = 0, 1, 2, \ldots, k$) die Zahl derjenigen solcher Bestandteile, deren Bindungsenergie bzw. E_i ($i = 0, 1, 2, \ldots, k$) beträgt. Wir schreiben diesen angeregten Wand-Bestandteilen je eine eigene Löslichkeit C_i zu, die im allgemeinen größer ist als die normale Löslichkeit (C), und zwar:

$$C_i = \frac{e^{E_i/RT}}{(\delta v_i)} \quad (i = 0, 1, 2, .., k).$$

Nach früheren Untersuchungen[6]) ist die Rücklösungswahrscheinlichkeit

$$w_{-1} = F/X \cdot D/\delta \cdot \frac{e^{E_i/RT}}{(\delta v_i)}.$$

[4]) Das in dem Folgenden entworfene Bild über die aktiven Zentren soll als erste Näherung dienen. Um eine zweite, bessere Näherung zu erreichen, wird man auf viele Einzelheiten der elementaren Oberflächenprozesse eingehen müssen, das weit über das Programm der vorliegenden Arbeit hinausgeht.

[5]) D = Diffusionskonstante, δ = Dicke der Nernst'schen Adhäsionsschicht, E = Lösungsenergie, (δv) = Phasenvolumen.

[6]) L. Imre, Z. physik. Chem Abt. A **177**, 412 (1936).

Die in der Zeiteinheit abgelöste Menge von angeregten Wand-Bestandteilen ist also:

$$q = \frac{F}{X} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{e^{E_i/RT}}{(\delta v_i)}.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in Gl. 1 erhält man:

$$z/X = \frac{\frac{1}{X} \cdot \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{e^{E_i/RT}}{(\delta v_i)}}{\frac{1}{X} \cdot \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{e^{E_i/RT}}{(\delta v_i)} + \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}}. \quad (2)$$

Im folgenden wollen wir — um die Rechnungen zu vereinfachen — nur kleine q-Werte (also auch kleine Zahlenwerte des „aktiven Bruchteils" z/X) betrachten, also nur solche Fälle, für die näherungsweise gilt:

$$z/X \approx \frac{\frac{1}{X} \cdot \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{e^{E_i/RT}}{(\delta v_i)}}{\frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}} = \quad (3)$$

$$= \frac{1}{X} \cdot \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{(\delta v)}{(\delta v_i)} \cdot e^{-(E-E_i)RT}.$$

Auf der rechten Seite von (3) kommen u. a. auch solche Größen vor (n_i, (δv_i), E_i), über deren Absolutwerte zur Zeit nichts Näheres gesagt werden kann. Beim heutigen Stand unserer Kenntnisse über die molekulare Struktur kristalliner Oberflächen dürfte also die Vorausberechnung des Absolutwertes der Zahl von aktiven Stellen (z) undurchführbar sein, wohl aber scheint es möglich, die relative Änderung von (z), die z. B. bei der Veränderung der flüssigen Phase eintritt, wenigstens näherungsweise rechnerisch zu kontrollieren.

Zu diesem Zweck schreiben wir Gl. 1 in der folgenden Form an:

$$z = \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{(\delta v)}{(\delta v_i)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}\left(1-\frac{E_i}{E}\right)} = \quad (4)$$

$$= \sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{(\delta v)}{(\delta v_i)} \cdot \left(e^{-\frac{E}{RT}}\right)^{\alpha_i},$$

und nun fragen wir, wie ändert sich der Wert von z, wenn wir die Lösungswärme ($-E$) des Adsorbens ändern. Beschränken wir uns auf ein nicht zu großes Intervall der E-Werte, so können wir die Exponenten $\alpha_i = 1 - \frac{E_i}{E}$ näherungsweise als von der Natur des flüssigen Mediums unabhängig ansehen. Die Änderungen der E- und E_i-Werte rühren nämlich in der Hauptsache von der Änderung der Dielektrizitätskonstante von Lösungsmittel zu Lösungsmittel her, die eine ebenso starke Änderung der elektrostatischen Anteile aller Energiewerte (E_i) hervorruft[7]). Da nun bei Ionengittern dieser elektrostatische Energieanteil überwiegt, begeht man also keinen allzu großen Fehler, wenn man die Werte der Energie-Verhältnisse E_i/E — und so auch die Werte von α_i — als von der Natur der flüssigen Phase weitgehend unabhängig annimmt. Das gleiche bezieht sich — im wesentlichen aus denselben Gründen — auch auf die Verhältnisse der Phasenvolumina $\frac{(\delta v)}{(\delta v_i)}$.

Differenziert man nun — unter den soeben gemachten Annahmen — die Gl. 4 nach der Energie E, so ergibt sich folgendes:

$$\frac{dz}{dE} \approx -\sum_{i=0}^{k} n_i \cdot \frac{\alpha_i}{RT} \cdot \frac{(\delta v)}{(\delta v_i)} \cdot e^{-\frac{E_0-E_i}{RT}}. \quad (5)$$

Indem wir nun noch etwas weniger Anspruch an die Genauigkeit der Rechnungen erheben, können wir eine weitere Vereinfachung machen, indem wir die Zahlen α_i/RT durch einen einzigen Durchschnittswert $= \alpha/RT$ ersetzen. Das ist wohl erlaubt, wenn unsere Rechnungen kein zu großes Wert-Gebiet der Lösungswärme ($-E$) umfassen soll: die relativen Änderungen der α_i/RT sind dann sicher klein im Verhältnis zu den Änderungen der Potenzen $e^{-\frac{E-E_i}{RT}}$, die ja die ausschlaggebende Rolle spielen. So erhält man:

$$\frac{dz}{dE} \approx -\frac{\alpha}{RT} \cdot z. \quad (6)$$

Die Lösung von [6] hat die Form:

$$z \approx \text{konst.}\, e^{-\alpha \cdot \frac{E}{RT}}. \quad (7)$$

Die Zahl der aktiven Stellen wird also in dieser Näherung exponentiell mit der Lösungswärme ($= -E$) des Adsorbens zunehmen.

[7]) Dabei ist stillschweigend angenommen, daß die Dielektrizitätskonstante überall in der ganzen Grenzschicht denselben Wert hat. Streng genommen ist dies nicht der Fall, denn in den starken Ionenfeldern treten Sättigungserscheinungen auf, und zwar an Stellen mit großem Absolutwert von E_i in stärkerem Maße, als an den Stellen mit kleinem Energie-Wert. Da nun diese Sättigungserscheinungen relativ um so stärker sind, je kleiner die Dielektrizitätskonstante ist (J. Malsch, Physik. Z. 29, 770, 1928), so wird der Wert der Verhältniszahlen E_i/E mit abnehmender Dielektrizitätskonstante (zunehmendem Alkohol-Gehalt in unseren Versuchen w. u.) zunehmen, d. i. die Zahlen α_i/RT allmählich abnehmen. Eine Berechnung dieses Ganges der α_i/RT-Werte scheint aber z. Z. unmöglich.

Um die vorausgesetzte näherungsweise Gültigkeit von Gl. 7 prüfen zu können, haben wir einerseits Adsorptionsversuche gemacht, mit verschiedenen Lösungsmitteln, aus denen die Zahlenwerte von z für das betreffende Lösungsmittel (je auf 1 g Adsorbens berechnet) hergeleitet werden konnten, anderseits haben wir jedesmal auch die Löslichkeit des Adsorbens in der betreffenden Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen und aus dem Temperaturgang der Löslichkeit die Lösungswärme berechnet. Die Flüssigkeiten waren — in Fortführung der Arbeiten von I — Alkohol-Wasser-Gemische mit verschiedenem Alkoholgehalt[8]); beide Gruppen von Versuchen wurden nach den Richtlinien von I durchgeführt, hier seien nur die Resultate bekanntgegeben (Tabelle I—II, Fig. 1; die Figur siehe weiter unten, S. 36; alle hierin dargestellten Adsorptionsversuche wurden bei 0° C Temperatur durchgeführt).

Tabelle I. Löslichkeit des Bleisulfates in Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

Temperatur in Celsiusgraden	Alkoholgehalt des Gemisches in Gewichtsprozenten	Löslichkeit in g Mol/Liter	Lösungswärme (— E) in g Kalorien
—	0,0	—	1650[9])
0	15,49	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	2200
20	15,49	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	
40	15,49	$3{,}25 \cdot 10^{-5}$	
0	22,73	$0{,}756 \cdot 10^{-5}$	4110
20	22,73	$1{,}27 \cdot 10^{-5}$	
40	22,73	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	
0	47,3	$5{,}48 \cdot 10^{-7}$	ca. 6000
20	47,3	$7{,}90 \cdot 10^{-7}$	
40	47,3	$1{,}57 \cdot 10^{-7}$	

Tabelle II. „Aktiver Bruchteil" von Bleisulfat-Oberflächen in Berührung mit verschiedenen Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.

Zeichen des $PbSO_4$	Alkoholgehalt des Gemisches in Gew.-Proz.	„Aktiver Bruchteil" der Oberfläche aus Adsorptionsmessungen	aus radioaktivkinet. Messungen	berechnet nach Gl. 7
Präp. B	0,0	ca. $1—5 \cdot 10^{-3}$ [10])	$0{,}9—1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}58 \cdot 10^{-2}$
Präp. A	15,49	$0{,}95 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$0{,}90 \cdot 10^{-2}$
Präp. C	14,47	ca. $1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$0{,}94 \cdot 10^{-2}$	
Präp. A	22,73	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$	$4{,}85 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$
Präp. C	22,73	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5—4{,}7 \cdot 10^{-2}$	
Präp. A	47,3	ca. $6 \cdot 10^{-2}$	$11{,}8 \cdot 10^{-2}$	$9{,}6 \cdot 10^{-2}$

Die in der letzten Kolumne der Tabelle II angeführten Daten wurden mit Hilfe der Gleichung:

$$z/X = 0{,}0024 \cdot e^{-\frac{0{,}33 \cdot E}{RT}}$$

berechnet (auf 0° C); diese Gleichung hat die Form von Gl. 7, mit einem nicht unwahrscheinlichen Zahlenwert 0,33 für α. Die Übereinstimmung ist — mit Ausnahme von reinem Wasser als Flüssigkeit[11]) — durchaus befriedigend, insbesondere, wenn man den näherungsweisen Charakter unserer obigen Überlegungen beachtet. Es scheint also der Schluß wohl berechtigt, daß wir dem Begriff der aktiven Stellen unter Umständen auch einen kinetischen Charakter zuschreiben müssen, und das haben wir implizite getan, als wir unseren Aktivzentrums-Vorstellungen die Erscheinungen der Umkristallisation zugrunde legten.

2. Radioaktive Methode zur Bestimmung der Phasenvolumina adsorbierter Ionen.

(Experimentell gemeinsam mit J. Kerékgyártó, Budapest.)

Eine besondere Eigenschaft der Selbstadsorptionssysteme, auf die in I ebenfalls hingewiesen wurde, besteht darin, daß bei geringen Adsorptivkonzentrationen das Phasenvolumen und die Energie für den adsorbierten Zustand dieselben Werte haben, als ob das adsorbierte Ion im Inneren des Adsorbens gebunden wäre. Anders ausgedrückt, die zweite Konstante der Langmuir'schen Isothermengleichung stimmt mit der Löslichkeit des Adsorbens überein: $b = \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}$

[8]) Ähnliche Versuche wurden schon früher auch von I. M. Kolthoff und Wm. MacNevin durchgeführt (J. Amer. chem. Soc. **58**, 1543, 1936), mit dem Resultat, daß die Adsorption von Ba^{++}-Ionen an Bariumsulfat in 50proz. Alkohol-Wasser-Gemisch größer ist als in reinem Wasser. Dieses Resultat ist wohl kaum anders zu deuten als unsere hier diskutierten Ergebnisse.

[9]) Dieser Wert wurde aus den Löslichkeitsdaten der L.-B.-Tabellen berechnet.

[10]) L. Imre, Trans. Faraday Soc. **33**, 582.

[11]) Es ist zu bemerken, daß Adsorptionsmessungen mit Wasser als Lösungsmittel nur äußerst ungenau durchgeführt werden konnten.

$= C$; es ist eigentlich diese Konstante (b), die uns interessiert, wir behandeln also im folgenden das Phasenvolumen und die damit verknüpfte e-Potenz nicht gesondert, vielmehr das Produkt $\frac{1}{(\delta v)} \cdot e^{E/RT}$. (Die beiden Größen können dann einfach mit Hilfe von Messungen über den Temperaturgang dieses Produktes voneinander getrennt werden.)

Zunächst seien einige Beispiele angeführt, aus denen die allgemeine Gültigkeit der obigen Beziehung hervorgeht. In der Fig. 1 sind Meßresultate über die Adsorption von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an Bleisulfat aus Wasser-Alkohol-Gemischen verschiedener Zusammensetzung (bei 0° C Temperatur) dargestellt[12]). (Alles auf je 5 g Adsorbens und 60 ccm Lösungsvolumen umgerechnet.)

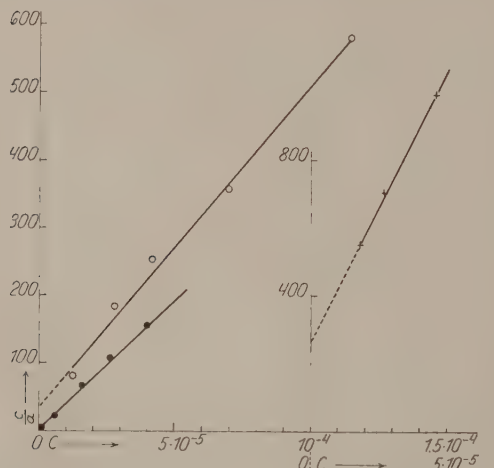


Fig. 1. Adsorption von Bleinitrat an Bleisulfat, aus Wasser—Alkohol-Gemischen.

Die Punkte · · · beziehen sich auf das Gemisch enthaltend 47,3 Proz. Alkohol;
Die Punkte o o o beziehen sich auf das Gemisch enthaltend 22,73 Proz. Alkohol;
Die Punkte + + + beziehen sich auf das Gemisch enthaltend 15,49 Proz. Alkohol.

Die Adsorptionswerte konnten recht gut mit Hilfe der einfachen Isothermengleichung von Langmuir: $c/a = 1/z \cdot c + 1/z \cdot b$ beschrieben und aus der Form und Lage der Isothermen sowohl die Zahl (z) der aktiven Stellen, wie auch die Konstante b berechnet werden. Es wurden folgende Werte für b erhalten:

Flüssigkeit: 47,3 Proz. Alk. + 52,7 Proz H_2O;
22,73 Proz. Alk. + 77,27 Proz. H_2O;
15,49 Proz. Alk. + 84,51 Proz. H_2O;
b: $5{,}3 \cdot 10^{-7}$ g Mol/Liter; $0{,}71 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter; $1{,}93 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter;
Löslichkeit des Adsorbens: $5{,}48 \cdot 10^{-7}$ g Mol/Liter; $0{,}756 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter; $2{,}00 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter.

Außer Bleisulfat wurden auch andere Adsorbentien bei der Prüfung der Relation $b = C$ herangezogen; in den Tabellen III—V ist der

Tabelle III.
Adsorption von Silbernitrat an Silberchlorid. Adsorbens: 20 g AgCl in 60 ccm wässeriger Lösung; Temperatur: 20° C.

Konzentration von Ag. in g Mol/Liter vor der Adsorption	nach der Adsorption	Adsorption in Proz.	c/a in $(\text{Liter})^{-1}$ gefunden	berechnet
$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	37,5	27,7	28,0
$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	27,5	43,3	41,7
$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	22,3	57,9	58,1
$11{,}0 \cdot 10^{-5}$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$	18,0	70,8	75,2
$15{,}0 \cdot 10^{-5}$	$12{,}60 \cdot 10^{-5}$	16,0	87,5	(102,8)
$20{,}0 \cdot 10^{-5}$	$17{,}2 \cdot 10^{-5}$	14,0	102,4	(136,0)

$c/a_{berechnet} = 7{,}42 \cdot 10^{-5}\ (c + 1{,}24 \cdot 10^{-5})$;

Löslichkeit von AgCl $= 1{,}07 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle IV.
Adsorption von Bleinitrat an Bleichromat. Adsorbens: 2 g $PbCrO_4$ in 60 ccm wässeriger Lösung; Temperatur: 40° C.

Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot}$ in g Mol/Liter vor der Adsorption	nach der Adsorption	Adsorption in Proz.	c/a in $(\text{Liter})^{-1}$ gefunden	berechnet
$0{,}3 \cdot 10^{-5}$	$0{,}195 \cdot 10^{-5}$	35,0	30,8	28,0
$0{,}4 \cdot 10^{-5}$	$0{,}256 \cdot 10^{-5}$	36,0	30,8	36,0
$0{,}6 \cdot 10^{-5}$	$0{,}463 \cdot 10^{-5}$	22,8	56,2	51,5
$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$0{,}640 \cdot 10^{-5}$	20,0	66,7	66,7
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	$0{,}853 \cdot 10^{-5}$	14,7	96,5	82,2
$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}223 \cdot 10^{-5}$	12,6	115,2	113,3
$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}620 \cdot 10^{-5}$	10,4	119,0	(143,0)
$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}04 \cdot 10^{-5}$	11,3	132,6	(170,8)
$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	10,0	150,0	(232,0)

$c/a_{berechnet} = 7{,}8 \cdot 10^{-6}\ (c + 5{,}46 \cdot 10^{-7})$;

Löslichkeit von $PbCrO_4$[13]) $5{,}95 \cdot 10^{-7}$.

[12]) Ein Teil der in Fig. 1 dargestellten Resultate ist schon in I mitgeteilt worden, es darf also hier von der Beschreibung von Einzelheiten Abstand genommen werden.

[13]) L. Imre, Trans. Faraday Soc. **35**, 757 (1939).

Tabelle V.
Adsorption von Bariumchlorid an Bariumsulfat. Adsorbens: 20 g $BaSO_4$ in 70 ccm wässeriger Lösung; Temperatur: 0° C.

Konzentration von $Ba^{\cdot\cdot}$ in g Mol/Liter		Adsorption in Proz.	c/a in $(\text{Liter})^{-1}$	
vor der Adsorption	nach der Adsorption		gefunden	berechnet
$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}16 \cdot 10^{-5}$	22,7	49,4	49,5
$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}08 \cdot 10^{-5}$	16,8	70,3	73,7
$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}08 \cdot 10^{-5}$	12,0	104,6	101,0
$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}54 \cdot 10^{-5}$	9,0	140,8	140,5

$$c/a_{berechnet} = 27{,}1 \cdot 10^{-5}\,(c + 6{,}2 \cdot 10^{-5});$$

$$\updownarrow$$

Löslichkeit von $BaSO_4$[14]) $= 6{,}2 \cdot 10^{-5}$.

bisher abgeschlossene Teil der diesbezüglichen Untersuchungen wiedergegeben. (Die Adsorption des $Ag^{\cdot}$-Ions an Silberchlorid, sowie die des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an Bleichchromat wurde mit dem lichtelektrischen Kolorimeter, die Adsorption des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions an Bariumsulfat aber jodometrisch bestimmt, nach I. M. Kolthoff und Wm. Mc. Nevin[15]). Die Versuche mit Silberchlorid wurden in der Dunkelkammer ausgeführt.)

Es ist ersichtlich, daß die Beziehung $b = C$ in allen untersuchten Systemen ihre Gültigkeit bewahrt, insofern die Konzentration des Adsorptivs eine gewisse Grenze nicht überschreitet. (In den Tabellen beziehen sich die Daten unter den gestrichelten Linien schon auf solche größeren Konzentrationsgebiete, in denen die Isothermen schon merkliche Abweichungen von dem linearen Gang aufweisen.)

Diese Beziehung ergibt gleichfalls die Möglichkeit einer Auswertung der mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode erreichbaren Meßresultate über permutoide Austauschprozesse in einem Sinne, daß aus solchen Indikatormessungen auch das Phasenvolumen für die wahre Adsorption hergeleitet werden kann.

Als Beispiel nehmen wir wieder das Bleisulfat, das wir diesmal mit einer Lösung radioaktiven Bleinitrates von der Konzentration C_0^* schütteln. Die radioaktiven Ionen verteilen sich dann zwischen der Oberfläche und der Lösung in der Weise, daß eine bestimmte Menge x^* davon in der äußersten Atomschicht der festen Wand haften bleibt, während in der Lösung die Konzentration sich auf c^* vermindert. Wie wir heute schon wissen, besteht diese Verteilung der radioaktiven Atomart zwischen Oberfläche und Lösung zum allergrößten Teil aus permutoiden Austauscheffekten, ein geringer Bruchteil davon ist aber wahre Adsorption. Wir können auch sofort angeben, wie groß dieser Bruchteil ist: die im strengen Sinne des Wortes adsorbierte Menge (a) verhält sich zur Gesamtmenge der in der Oberfläche befindlichen Menge (x^*) wie die Zahl der aktiven Stellen der Oberfläche zur Zahl aller Oberflächenmoleküle (X), das heißt:

$$a/x^* = z/X, \text{ oder } a = z/X \cdot x^*. \qquad (8)$$

Nun ist nach allgemeinen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über wahre Adsorption[16]) das Verhältnis der adsorbierten Menge ($z/X \cdot x^*$) zu der in der Lösung gebliebenen Mange ($y^* = v \cdot c^*$, wenn v = Volumen der Lösung) gegeben durch die noch unbesetzte Zahl von aktiven Stellen ($z - z/X \cdot x^*$) multipliziert mit dem Phasenvolumen (δv) und der Potenz ($e^{-\frac{E}{RT}}$, wenn E = Adsorptionsenergie), und dividiert durch das Volumen der Lösung, das ist:

$$a/(v\,c^*) = (z - z/X \cdot x^*) \cdot \frac{(\delta v) \cdot e^{-\frac{E}{RT}}}{v}$$

oder

$$1/y^* \cdot z/X \cdot x^* = (z - z/X \cdot x^*) \cdot \frac{(\delta v) \cdot e^{-E/RT}}{v}$$

und schließlich:

$$1/v \cdot y^*/x^* = 1/X \cdot c^* + 1/X \cdot \frac{e^{E,RT}}{(\delta v)}. \qquad (9)$$

In Worten ausgedrückt bedeutet diese Gleichung folgendes. Bestimmt man die Verteilung der radioaktiven Atomart zwischen Lösung und Oberfläche (y^*/x^*) und rechnet man so, als ob diese Verteilung eine wahre Adsorption bedeutete, so erhält man eine Isothermenformel, in der aber statt der Zahl der aktiven Stellen (z) die Gesamtzahl X der Oberflächenatome vorkommt. Mit Rücksicht darauf, daß diese Isotherme somit größtenteils keine wahre Adsorption, sondern überwiegend permutoide Austauscheffekte miteinander in Beziehung setzt, wollen wir sie im folgenden „Pseudoisotherme" nennen.

Nun steckt in der Ableitung der Pseudoisotherme die stillschweigende Annahme, daß das Produkt $\delta v \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ sowohl für die wahre Adsorption als auch für die permutoide Austauschadsorption die gleiche ist. (Die Gl. 8 kann nämlich nur dann richtig sein, wenn die durchschnittliche Zeitdauer des Aufenthaltes der betreffenden Atomart in dem wahren Adsorptionszustand und in dem

[14]) L.-B.-Tab.

[15]) I. M. Kolthoff und Wm. MacNevin, loc. cit.

[16]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), S. 158.

permutoiden Adsorptionszustand gleich groß ist; diese Zeitdauer hängt aber von dem Phasenvolumen und von der Energie ab.) Nach dem Vorausgehenden ist diese Bedingung bei kleinen Adsorptivkonzentrationen erfüllt, denn wir haben ja oben gesehen, daß das Phasenvolumen und die Energie für den wahren Adsorptionszustand denselben Wert haben, der im Durchschnitt auf ein beliebiges Atom der Adsorbens-Masse, also auch auf ein permutoid-ähnlich eingetauschtes Atom entfällt. Damit ist also die Möglichkeit gegeben, aus Messungen über die Verteilung radioaktiver Atomarten die genannten Größen auch für die wahre Adsorption herzuleiten.

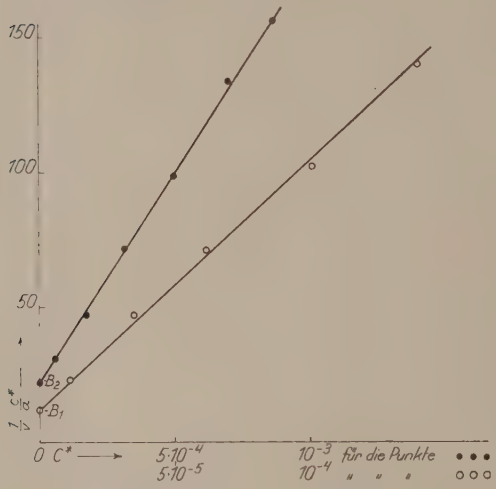


Fig. 2. Verteilung von ThB zwischen Bleisulfat-Oberflächen und Bleinitrat-Lösungen.
Die Punkte · · · beziehen sich auf je 5 g $PbSO_4$ und wässerige $Pb(NO_3)_2$-Lösgn.;
Die Punkte ○ ○ ○ beziehen sich auf je 1,5 g $PbSO_4$ und alkoholisch-wässerige $Pb(NO_3)_2$-Lösungen, enthaltend 22,73 Proz. Alkohol.

Die Fig. 2 soll eine solche Bestimmung vor Augen führen. Wir haben die Verteilung von ThB zwischen der Oberfläche eines Bleisulfat-Pulvers und dessen Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzten Bleinitrates radiometrisch gemessen[17]). Die graphische Darstellung dieser Verteilungszahlen im Sinne von Gl. 9 lieferte — in den hier angegebenen Konzentrationsgebieten — gerade Linien, welche die Ordinatenachse ($1/v \cdot y^*/x^*$-Achse) in den Punkten B_1, B_2 entsprechend der Relation

$$\overline{OB} = 1/X \cdot \frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}$$

schneiden müssen, und die eine Neigungstangente entsprechend $1/X$ gegen die Konzentrations-(c^*-) Achse haben sollen; Dividieren der Strecken $\overline{OB}$ durch die jeweilige Neigungstangente soll den Wert von $\frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}$, das ist die Löslichkeit des Bleisulfates liefern. In der Tat erhielten wir aus den mit Wasser als Lösungsmittel bei 20° C Temperatur gemachten Versuchen den Zahlenwert $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ g Mol/Liter (Löslichkeit des Bleisulfates in Wasser[18]): $1{,}41 \cdot 10^{-4}$ g Mol/Liter), während die Versuche mit dem Alkohol-Wasser-Gemisch, enthaltend 22,73 Proz. Alkohol (ebenfalls bei 20° C Temperatur) den Zahlenwert $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter lieferten (Löslichkeit des Bleisulfates in diesem Gemisch: $1{,}27 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter, siehe oben Tabelle I). Die Übereinstimmung kann als recht gut bezeichnet werden.

Die Methode der Pseudoisotherme läßt sich natürlich auch auf Nicht-Selbstadsorptionssysteme übertragen, sofern unter E die jeweilige Adsorptionsenergie und unter (δv) das Phasenvolumen des jeweils adsorbierten Ions verstanden wird. Der Ausdruck $\frac{e^{E/RT}}{(\delta v)}$ kann auch in diesem Falle analogerweise als Löslichkeit aufgefaßt werden, aber nicht mehr die Löslichkeit des Adsorbens, sondern die der Adsorptionsverbindung.

Ein Beispiel hierfür bietet die Verteilung des ThB zwischen Bariumsulfat-Oberflächen und

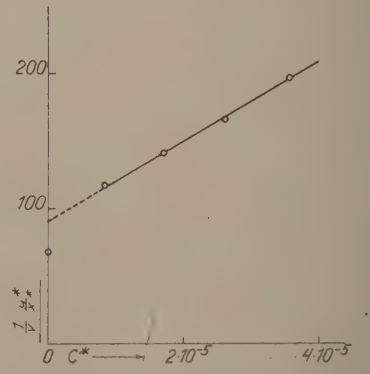


Fig. 3. Verteilung von ThB zwischen Bariumsulfat-Oberflächen und wässerigen Bleinitrat-Lösungen.

[17]) Eine einwandfreie Bestimmung dieser Verteilungszahlen erfordert allerdings auch eine kritische Berücksichtigung der Einwanderungseffekte von ThB in die Kristallmasse. In allen Einzelheiten möchten wir dies a. a. O. zeigen.

[18]) L.-B.-Tab.

wässerigen Bleinitrat-Lösungen (Fig. 3)[19]. Für ein solches System ergab sich aus der in Fig. 3 aufgetragenen Pseudoisotherme[20]) bezogen auf je 0,1 g $BaSO_4$-Pulver und 50 ccm Versuchsvolumen) der Zahlenwert $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ g Mol für X und der Zahlenwert $0{,}33 \cdot 10^{-4}$ g Mol/Liter als die Löslichkeit des an Bariumsulfat adsorbierten Bleiions. Anderseits scheint aus vorläufigen Versuchen über die Geschwindigkeit der Einwanderung von ThB in dasselbe Bariumsulfat[21]) der Zahlenwert von ca. $2{,}6 \cdot 10^{-9}$ g Mol für die Zahl der aktiven Stellen (z) der wahren Adsorption zu ergeben. Somit ist die Isothermengleichung für die wahre Adsorption von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an diesem Bariumsulfat (je 0,1 g): $c/a \approx \frac{1}{2{,}6} \cdot 10^{+9}\ (c + 0{,}33 \cdot 10^{-4})$. Nach dieser Gleichung beträgt die wahre Adsorption weniger als 1 Proz. derjenigen $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, die durch die Bariumsulfat-Oberfläche aufgenommen werden.

Beim Übergang zu größeren Adsorptiv-Konzentrationen müssen unsere Überlegungen mehr oder weniger modifiziert bzw. ergänzt werden, weil eine größere adsorbierte Menge die Struktur der Grenzschicht wesentlich beeinflussen kann. Hierüber soll in unserer nächsten Mitteilung die Rede sein.

[19]) Die Zahlenwerte der Fig. 3 sind aus Versuchen von cand. phil. I. Herczeg in unserem Institut entnommen worden.

[20]) Der erste Punkt dieser Isotherme fällt aus dem sonst geraden Verlauf merklich heraus. Ob dies von Versuchsfehlern herrührt oder ob die Isotherme in diesem System schon bei äußerst geringen Adsorptiv-Konzentrationen umbiegt, läßt sich erst auf Grund weiterer Versuche mit Sicherheit entscheiden.

[21]) Versuche von I. Herczeg in diesem Institut.

Zusammenfassung.

1. Unter Zugrundelegung der Umkristallisationserscheinungen wurde eine quantitative Vorstellung entwickelt über das Zustandekommen von aktiven Stellen (Adsorptionsstellen) an kristallinen Oberflächen. Eine experimentelle Prüfung an Adsorptionssystemen von der Zusammensetzung: Bleisulfat (fest)—Bleinitratlösungen hat zahlenmäßige Übereinstimmung gezeigt in dem Sinne, daß die Zahl der aktiven Stellen einer und derselben Oberfläche erwartungsgemäß zunimmt, wenn die Adsorptionsenergie zunimmt.

2. Auf Grund von theoretischen Überlegungen wurde gezeigt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß aus radioaktiven Indikatormessungen über die permutoide (Austausch-)Adsorption auch das Phasenvolumen für die wahre Adsorption hergeleitet werden kann. (Methode der Pseudoisotherme.) Indem noch die Zahl der aktiven Stellen aus der Geschwindigkeit der Einwanderung des betreffenden Indikators in das Innere des Kristalls berechnet wird, läßt sich die Isotherme für die wahre Adsorption konstruieren, auch in solchen Systemen (z. B. Adsorption von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen an $BaSO_4$), über deren wahre Adsorptionserscheinungen bisher keinerlei Kenntnisse vorlagen.

* * *

Wir danken dem Ung. Landessenat der Naturwissenschaftlichen Stiftung sowie der Széchenyi-Gesellschaft für die materielle Unterstützung der Arbeit.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität, IV.

Von H. L. Bredée und J. de Booys (Breda, Holland).

(Eingegangen am 13. März 1940)

1. Einleitung.

In den drei ersten Arbeiten über die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit wurden von Bredée und de Booys (1) und von Houwink und Klaassens (2) einige empirische Formeln gegeben, welche die $\eta_r - c_v$-Funktion kolloider Lösungen sehr verschiedener Art befriedigend beschreiben. Diese Formeln enthalten zwei charakteristische Materialkonstanten, welche sich mit der Teilchengestalt und der Teilchengröße in Verbindung setzen lassen.

Mit Hilfe dieser Formeln und den zwei Stoffkonstanten ist der unterschiedliche Viskositätsverlauf bei Konzentrationserhöhung bei Sphärokolloiden einerseits, Linearkolloiden wechselnder Gestrecktheit anderseits quantitativ genau zu beschreiben. Zugleich ist es möglich, auf diese Weise einen grundsätzlichen Unterschied im Verhalten zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren festzustellen.

Zweck der vorliegenden Arbeit wird an erster Stelle sein, mit neuen Beispielen von anderen Ver-

tretern dieser Kolloidklassen die Allgemeinheit der Formeln fester zu begründen und gleichzeitig den viskosimetrischen Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochmolekularen noch überzeugender hervortreten zu lassen.

An zweiter Stelle haben wir die Universalität unserer Formeln weiter untersucht durch ihre Anwendung auf nichtkolloide Dispersionen, nämlich auf grobdisperse Emulsionen und niedermolekulare Lösungen.

Zum Schlusse wollen wir einige rezente Veröffentlichungen besprechen, welche den gleichen Gegenstand behandeln, nämlich die Arbeiten von Heß und Philippoff (3) und von Sakurada (4).

Wir benutzen die zwei Formeln von Bredée und de Booys:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, V_0'}{6}\, c_v\right)^6 \quad \text{a} \qquad V_0 c_v = V_0' c_v (1 + V_0' c_v)^{a-1}; \quad \text{b} \qquad [1]$$

$$\log \cdot \eta_r = k' c_v \quad \text{a} \qquad k c_v = k' c_v (1 + c_v + 0{,}1\, k' c_v)^{A-1}. \quad \text{b} \qquad [2]$$

Hier bedeuten: η_r die relative Viskosität; c_v die trockne Volumkonzentration der dispergierten Substanz in ccm pro ccm Lösung; V_0 die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung; k eine der Voluminosität proportionale Konstante ($k = 2{,}5/2{,}3\ V_0$); a und A die viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktoren.

Wir erinnern daran, daß bei Sphärokolloiden V_0 nur wenig von 1 abweicht, während $a\,(A) = 0$ ist. Bei Linearkolloiden bedingt die langgestreckte Teilchenform eine hohe V_0, während $a\,(A)$, abhängig von der Teilchengestalt, Werte größer als 0 annimmt. Bei natürlichen Hochpolymeren ist außerdem die Beziehung zwischen V_0 und $a\,(A)$ eine andere als bei einigen synthetischen Hochpolymeren. Im allgemeinen werden wir Formel [1] anwenden. Nur wenn es sich um eine feinere Unterscheidung handelt, werden wir auch die hinsichtlich des Gestrecktheitsfaktors schärfer differenzierende Formel [2] benutzen.

2. Anwendung der Viskositäts-Konzentrationsformeln auf weitere kolloiddisperse Systeme. Der Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren.

Aus dem großen Tatsachenmaterial, das in der Viskositätsliteratur verbreitet ist, greifen wir einige, in den ersten Abhandlungen noch nicht untersuchte Substanzen heraus, deren Viskositäts-Konzentrationskurven wir ebenfalls mit Hilfe unserer Gleichungen zu deuten versuchen werden.

Für die Berechnungen soll die Konzentration c_v in ccm pro ccm Lösung eingesetzt werden. Für die Tabellen II, III und IV ist das auch geschehen. Bei den Tabellen I und V ist c_v aber in g pro g Lösung ausgedrückt worden, aus Mangel an genauen Angaben des spezifischen Gewichtes der Substanzen und der Lösungen. Die V_0-Werte müssen daher in diesen letzten Fällen mit einem, wenig von der Einheit abweichenden Faktor multipliziert werden.

Tabelle I.
Materialkonstanten für Asphaltbitumina (5).

Substanz	Konz. in g pro 100 g Lösung	η_r	V_0 (Formel 1)
			$a = 0{,}60$
Asphaltene in Petrolenen (Maltenen) bei 0° C	2	2,137	14,5
	5	6,76	13,9
	10	71,82	15,1
	16	596,4	14,4
	20	1792,3	13,7
			$a = 0{,}58$
Asphaltene in Petrolenen (Maltenen) bei 25° C	2	1,820	11,5
	5	4,23	10,6
	10	20,01	10,5
	16	201,8	11,4
	20	367,0	10,2
			$a = 0{,}71$
Asphaltene in Petrolenen (Maltenen) bei 120° C	2	1,353	6,0
	5	2,09	5,8
	10	4,31	5,7
	16	11,45	6,0
	20	20,12	5,9

In Tabelle I geben wir die Resultate der Berechnung von V_0 und a für Asphaltsole bei verschiedenen Temperaturen (nach Messungen von Mack (5)]. Bekanntlich können die Asphaltbitumina als lyophile Sole von Asphaltenen in Maltenen (oder Petrolenen) aufgefaßt werden (6). Die Asphaltene sind hochmolekulare Kohlenwasserstoffe von vorwiegend aromatischem oder hydro-aromatischem Charakter, die durch Polymerisation und Dehydrierung aus niedrigermolekularen Kohlenwasserstoffen gebildet worden sind. Sie sind als Teilchen von kolloiden Dimensionen in den wesentlich niedriger-molekularen Maltenen (Petrolenen) dispergiert, welche aus einer Mischung von Erdölharzen und öligen Bestandteilen bestehen. Mack macht die Angabe, daß die in Tabelle I verzeichneten Asphaltenfraktionen von einem geblasenen mexikanischen Asphaltbitumen stammen und ein mittleres MG von 1800 besitzen, also Hemikolloide sind.

Tabelle I zeigt, daß unsere Formel sich bei den genannten Solen ausgezeichnet bewährt. Den Werten von V_0 ist zu entnehmen, daß die Asphal-

tene eine Voluminosität haben, welche bei Temperaturerhöhung deutlich abnimmt. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten wird z. B. von Houwink (7) gegeben.

In Tabelle II sind die V_0- und a (A)-Werte zusammengestellt für Konzentrationsreihen des synthetischen Polymeres ω-Oxydekansäure in symmetrischem Tetrachloräthan bei 25° C [nach Messungen von Kraemer und van Natta (8)]. Es sind die Berechnungen für 5 Produkte zunehmenden Polymerisationsgrades ausgeführt worden.

Tabelle II.

Materialkonstanten von Poly-ω-Oxydekansäuren in symmetrischem Tetrachloräthan bei 25° C (8).

MG des Polymers	Konzentration in g pro 100 ccm Lösung	Konzentration in ccm pro 100 ccm Lösung	η/r	V_0 (Formel 1)	V_0 (Formel 2)
				$a = 0{,}74$	$A = 0{,}90$
	0,4106	0,4562	1,0449	3,84	3,85
	0,8169	0,9077	1,0894	3,76	3,77
780	2,739	3,143	1,3583	4,00	3,87
	4,804	5,338	1,7077	3,98	3,97
	7,929	8,810	2,3536	3,85	3,84
				$a = 1{,}10$	$A = 2{,}1$
	0,1626	0,1807	1,0245	5,39	5,37
	0,4004	0,4449	1,0663	5,81	5,82
1710	2,060	2,289	1,3950	6,05	6,05
	4,236	4,707	1,9053	5,93	5,94
	7,079	7,865	2,7949	5,93	5,93
				$a = 1{,}24$	$A = 3{,}25$
	0,2720	0,3020	1,1172	15,0	14,9
	0,5372	0,5969	1,2409	15,1	15,0
5670	1,351	1,501	1,6425	14,4	14,3
	2,647	2,941	2,5843	15,2	15,0
	5,335	5,928	5,3302	14,9	14,9
				$a = 1{,}29$	$A = 3{,}85$
	0,07997	0,08886	1,0495	22,0	21,9
	0,1622	0,1802	1,1023	22,0	22,0
	0,6735	0,7483	1,4772	22,4	22,4
9330	1,355	1,506	2,0759	22,3	22,1
	2,181	2,423	3,0036	22,2	22,2
	3,483	3,870	4,9055	21,9	22,0
				$a = 1{,}48$	$A = 5{,}5$
	0,02647	0,02941	1,0452	60,9	60,7
	0,02720	0,03022	1,0507	66,2	66,3
	0,06771	0,07522	1,1233	64,0	63,4
	0,06912	0,07680	1,1368	69,1	68,5
25200	0,1359	0,1510	1,2497	62,8	62,1
	0,2703	0,3003	1,5316	63,7	62,4
	0,5449	0,6054	2,2208	64,9	62,9
	0,9508	1,0564	3,2335	60,7	59,0
	1,488	1,653	5,7649	63,2	63,2

Deutlich läßt sich wiederum erkennen, daß die V_0-Werte innerhalb jeder Reihe bei bestimmten a (A)-Werten sehr befriedigend konstant bleiben. Zugleich zeigt sich die erwartete Zunahme von V_0 und a (A) mit steigendem MG des ω-Oxydekansäurepolymerisates.

Diese schönen Experimente von Kraemer und van Natta sind nun für unsere Betrachtungen von großer Bedeutung. In unserer zweiten Arbeit hatten wir einen Unterschied in den V_0—A-Kurven zwischen vielen natürlichen und einigen synthetischen Hochpolymeren festgestellt. In der Fig. 1 ist der dort gefundene Verlauf des viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktors A als Funktion der Voluminosität V_0 dargestellt für die in der genannten Arbeit untersuchte große Zahl natürlicher Hochpolymerer (Kurve I) und für zwei synthetische Hochpolymere (Kurven II und III). Als Beispiele der letztgenannten Gruppe hatten wir damals nur die Polystyrole (Kurve II) und die Polyoxymethylene (III) Staudinger's angeführt. Die V_0—A-Kurve bei der polymerhomologen Reihe der ω-Oxydekansäuren (IV) fällt nun beinahe ganz mit der der Polystyrole

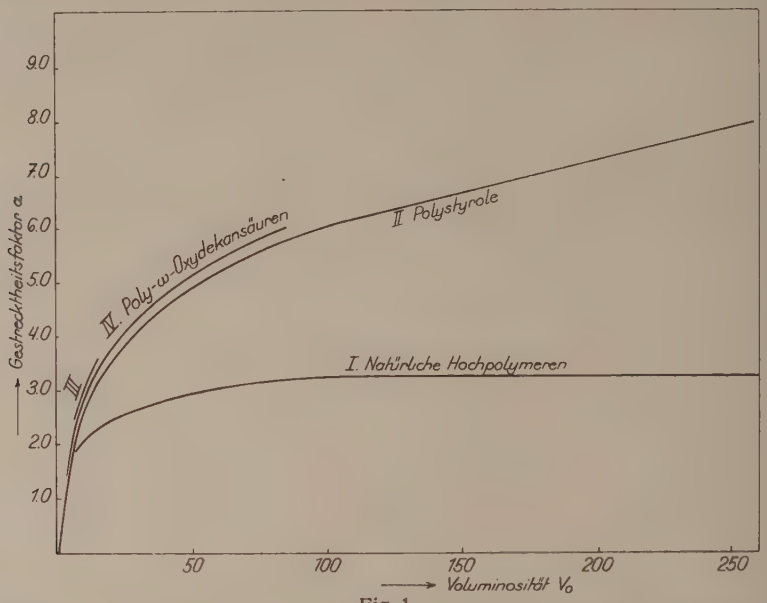


Fig. 1
Gestrecktheitsfaktor A als Funktion der Voluminosität V_0 bei natürlichen und synthetischen Hochpolymeren.

zusammen, wie aus Fig. 1 deutlich folgt, und weicht also vollkommen von der der natürlichen Hochpolymeren ab.

Der wesentliche Unterschied im Verlauf der V_0—A-Kurve bei natürlichen und synthetischen Hochpolymeren ist jetzt also sichergestellt worden. Unserer Ansicht nach ist die Ursache dieses Unterschiedes, wie schon in der zweiten Mitteilung unterstellt wurde, auf einen Unterschied in dem Assoziationszustand dieser beiden Kolloidklassen zurückzuführen. Die natürlichen Hochpolymeren neigen in den angewandten Lösungsmitteln bei Konzentrationserhöhung mehr zur Aggregatformung (Mizellkolloide) als die synthetischen (Molekülkolloide).

Wie auch schon in der genannten Abhandlung gezeigt wurde, braucht der Unterschied in den V_0—A-Kurven nicht immer dem Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren parallel zu verlaufen.

Am schönsten wäre der Beweis für den verschiedenartigen Lösungszustand der Substanzen auf den zwei Kurventypen aus Fig. 1 zu führen, wenn es gelingen würde, eine und dieselbe Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zu dispergieren und dabei die zwei verschiedenen V_0—A-Kurven zu erhalten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses bei der Zellulose möglich wäre, welche nach Lieser (9) in Kupferoxyd-Ammoniak und in Viskose mizellar gelöst ist, während in den großmolekularen starken organischen Basen (und wahrscheinlich auch in den anorganischen Säuren) die isolierten Fadenmoleküle existieren. Nach Lieser sollten mizellare und molekulare Zelluloselösungen in verdünntem Zustande annähernd gleiche spezifische Viskosität (also V_0) besitzen. Für das gegenseitige Verhalten in konzentrierter Lösung hat diese Aussage aber keine Bedeutung, da ja gerade erst bei höheren Konzentrationen in polymer-homologen Reihen der Unterschied zwischen den beiden Kolloidgruppen zum Vorschein kommt. Es wäre nun durchaus denkbar, daß bei Zelluloselösungen in Kuoxam (mizellar) Kurve I aus Fig. 1 erhalten wird, während die Lösungen in den organischen Basen (molekular) zu einer V_0—A-Kurve analog den Kurven II—IV führen.

Bekanntlich betrachtet Staudinger die Sole beider Klassen als molekular-dispers, wie letztlich noch von ihm und Daumiller (10) für das gleichfalls zur Kurve I gehörige Zellulosexanthogenat ausgesprochen wurde. Ohne auf diesen umstrittenen Punkt jetzt näher einzugehen, kann man sagen, daß es die Aufgabe jeder Betrachtungsweise bleibt, den Unterschied im Viskositätsverlauf bei Konzentrationserhöhung zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren, im allgemeinen zwischen zwei Gruppen von Hochpolymeren, wie er von uns dargetan ist und aus Fig. 1 hervorgeht, zu erklären.

3. Anwendung der Viskositäts-Konzentrationsformeln auf nicht-kolloide Dispersionen

a) Emulsionen.

Anläßlich des Symposiums für hydrophobe Kolloide (Utrecht 1937) wurde von Houwink (11) der Vorschlag gemacht, unsere η_r—c_v-Formeln auf Emulsionen anzuwenden. Von Eilers (12) und uns ist dies gemacht worden, und das Ergebnis hat die Allgemeinheit dieser Formeln deutlich hervortreten lassen.

Von Eilers wird bemerkt, daß nur solche Emulsionen für die Anwendung von Viskositätsformeln in Betracht kommen, welche keine Plastizität oder Thixotropie zeigen, das heißt Emulsionen mit gut peptisierten Teilchen, also mit Seife als Emulgator. Diese Emulsionen besitzen immer kugelige Ölteilchen. Für konzentrierte Emulsionen, in denen das Volumen der dispersen Phase 50—70 Proz. vom Gesamtvolumen beträgt, hat sich die Formel von Hatschek-Sibree (13) gut bewährt:

$$\eta_r = \frac{1}{1 - \sqrt[3]{k\,\varphi}}. \qquad [3]$$

Bis jetzt gab es aber noch keine Formel, welche das viskosimetrische Verhalten dieser Emulsionen, sowohl in verdünntem als in konzentriertem Zustande, genau beschrieb. In Tabelle III sind nun die V_0- und a-Werte aus Formel (1) für einige konzentrierte Paraffinölemulsionen berechnet [nach Messungen von Sibree (13)]. Bei den angegebenen a-Werten bleiben die V_0-Werte in jeder Reihe vollkommen konstant.

Tabelle III.
Materialkonstanten für Paraffinölemulsionen (13).

Substanz	Konz. in ccm pro 100 ccm Lösung	η_r	V_0 (Formel 1)
			$a = 0{,}03$
„Limpid" Paraffinöl,	50	7,2	0,99
Durchmesser der	60	16,4	1,01
Teilchen 20—220 μ	68,2	26,4	0,97
	75	78,0	0,99
			a=—0,08
„Limpid" Paraffinöl,	48,4	7,7	0,97
keine Teilchen	50,0	8,2	0,95
oberhalb 10 μ	55,0	12,8	0,95
	56,5	14,2	0,95
	58,1	16,7	0,95
	60,0	17,8	0,93
	64,1	46,5	0,97
	69,2	120	0,96
			a=—0,04
„Limpid" Paraffinöl,	45,1	5,0	0,94
keine Teilchen	51,7	10,1	0,99
oberhalb 2 μ	56,2	14,7	0,99
	66,2	38,0	0,97
	71,0	97,5	0,98
	74,3	280	1,00

Die Zahlenwerte der beiden Konstanten ($a = 0$ und $V_0 = 1$) beweisen außerdem, daß bei den Ölteilchen die Bedingungen für runde nichtsolvatisierte Teilchen erfüllt sind. Die Stoffkonstanten sind außerdem weitgehend unabhängig von den Dimensionen der Ölteilchen.

In Formel [2] muß man für A nicht den Nullwert, sondern einen negativen Wert (— 1,1) substituieren, um sehr gut konstant bleibende V_0-Werte zu erhalten. Dieser A-Wert würde aussagen, daß die Ölteilchen runder als rund sein würden! Es kann sein, daß die scharf differenzierende Formel [2] gestattet, zwischen verschiedenen Stufen von Rundheit zu unterscheiden, aber vielleicht ist in diesem Falle eine andere Erklärung wahrscheinlich. Die Viskosität der Emulsionen ist von Sibree nämlich gemessen worden bei sehr hohem Geschwindigkeitsgefälle. Man hat es dabei also mit der η_∞ im Sinne Philippoff's (14) zu tun, während alle Meßreihen sich bis hierher auf η_0-Werte bezogen. Jedenfalls beschreibt Formel [2] die η_r—c_v-Kurve der Emulsionen auch richtig.

b) Niedermolekulare Lösungen.

a) Wässerige Lösungen von Nichtelektrolyten. Bedingung für die Anwendung der Einstein'schen Formel und also auch unserer Formeln ist, daß die suspendierten Teilchen groß sind gegenüber den Teilchen des Lösungsmittels. Von Einstein wurde seine einfache Formel beispielsweise angewendet auf eine verdünnte Rohrzuckerlösung. Er betrachtete also die Saccharosemoleküle als groß gegenüber den Wassermolekülen. Bekanntlich fand er für Rohrzucker einen k-Wert von 4,25, d. h. in unsere Sprache übersetzt eine V_0 von 1,7 welche er auf Rechnung der Hydratation des Moleküls setzte. Diese V_0 wird aber auch schon durch die nicht-kugelige Gestalt des Saccharosemoleküls hervorgerufen werden.

Wir haben nun unsere Formel [1] auf ausgedehnte Konzentrationsreihen verschiedener Kohlenhydrate, nämlich von Glukose (15) und von Saccharose (16) angewendet. Tabelle IV enthält die Ergebnisse der Berechnung von V_0 und a.

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, bekommt man für V_0, bei geeigneter Wahl von a, über das ganze Konzentrationsgebiet konstante Werte. Die a-Werte 0,18 für Glukose und 0,13 für Saccharose weisen auf eine, viskosimetrisch gesprochen,

Tabelle IV. Materialkonstanten für Kohlenhydrate in Wasser (15, 16).

Substanz	Konz. in g pro 100 ccm Lösung	Konz. in ccm pro 100 ccm Lösung	η_r	V_0 (Formel 1)
				$a = 0{,}18$
Glukose	10,02	6,41	1,307	1,57
bei 25° C	20,07	12,83	1,770	1,55
	30,20	19,34	2,49	1,55
	40,10	25,65	3,72	1,57
	50,15	32,10	5,85	1,57
	60,30	38,60	9,85	1,56
				$a = 0{,}13$
Saccha-	21,62	13,61	1,951	1,68
rose bei	47,06	29,63	6,173	1,68
20° C	77,19	48,61	56,2	1,68

nur wenig von der runden Form abweichende Gestalt der Zuckermoleküle hin. Auch die V_0-Werte von 1,56 bzw. 1,68 deuten durchaus in dieselbe Richtung.

Wir machen darauf aufmerksam, daß von Bingham und Jackson (16) und von Messenger (17) Saccharose als Standardsubstanz für die Viskosimetrie empfohlen wurde. Umgekehrt kann man jetzt, mit Hilfe der oben berechneten V_0- und a-Werte, aus der Viskosität einer Rohrzuckerlösung ihre Konzentration berechnen. Es trifft dies für die Zuckerlösungen der Technik allerdings nicht ohne weiteres zu, da die Verunreinigungen dieser Lösungen sowohl eine Erhöhung als eine Erniedrigung der Viskosität bedingen können.

b) Nichtwässerige Lösungen. Wir haben auch versucht, unsere Formeln auf nichtwässerige Lösungen (Mischungen) nieder-molekularer Stoffe anzuwenden. Als Beispiel wählen wir Lösungen von Naphthalin in Benzol und Toluol (18). Tabelle V gibt die Resultate der Berechnung von V_0 und a.

Tabelle V. Materialkonstanten für Naphthalin in Benzol und Toluol (18).

Substanz	Konz. in g pro 100 g Lösung	η_r	V_0 (Formel 1)
			$a = 0$
Naphthalin	8,11	1,085	0,40
in Benzol	17,16	1,200	0,40
bei 25° C	22,97	1,275	0,39
	28,82	1,367	0,39
	34,10	1,449	0,39
			$a = 0$
Naphthalin	5,73	1,058	0,38
in Toluol	13,72	1,157	0,41
bei 25° C	20,12	1,243	0,40
	27,31	1,352	0,42

Überraschenderweise wird auch hier die η_r—c_v/Kurve genau von unseren Formeln beschrieben, d. h. V_0 bleibt bei $a = 0$ befriedigend konstant. Man soll aber unterscheiden zwischen der formellen Beschreibung der Viskositäts-Konzentrationsrelation und der physikalischen Bedeutung der berechneten Konstanten. Schon der a-Wert 0, welcher auf eine runde Teilchengestalt hindeuten sollte, ist für das Naphthalinmolekül etwas verdächtig, aber in noch stärkerem Maße beweist der V_0-Wert 0,40, welcher also kleiner ist als die Einheit, daß den viskosimetrischen Konstanten in diesem Falle nicht die gleiche Bedeutung wie bei den kolloiden und grobdispersen Systemen zugeschrieben werden kann.

V_0-Werte kleiner als 1 sind nicht unbekannt. Sie sagen aus, daß die Konstante k in der Einstein'schen Grundgleichung kleiner als 2,5 ist. Von Burgers (19) wird darauf hingewiesen, daß bei den sehr genauen Messungen von Meyer und van der Wijk (20) an polymer-homologen Paraffinen die k-Werte für den größten Teil der Reihe unter dem für runde Teilchen berechneten Wert von 2,5 bleibt ($C_{17}H_{36}$: $k = 1{,}05$; $C_{30}H_{62}$: $k = 2{,}48$). Burgers erklärt diese Tatsache durch die Unterstellung, daß die Hinzufügung des Paraffins zum CCl_4 offenbar zuerst eine teilweise Aufhebung von Assoziationen oder anderen Wechselwirkungen, welche normalerweise zwischen den Molekülen des CCl_4 bestehen, zur Folge hat. Die beobachtete Viskositätszunahme ist folglich viel geringer als von der Theorie verlangt wird. Die k-Werte können daher in diesem Falle nicht für die Dimensionsbestimmung der gelösten Teilchen benutzt werden.

Jaeger (21) äußert sich in dieser Hinsicht folgendermaßen: "In our considerations concerning the viscosity of mixtures of liquids and of solutions it has already been remarked, that the presence of the molecules of the solutes amidst the molecules of the solvent necessarily will impede the normal conditions of flow of the latter, and that, therefore, it must lead to an increase of the viscosity. As we have seen in the case of ordinary mixtures and solutions, this effect, if present, is accompanied by a number of other effects, which at time can make the interpretation of the change of the viscosity a difficult matter."

Eine andere Ursache des Auftretens von k-Werten $< 2{,}5$ ($V_0 < 1$) kann auch das Nichtzutreffen der Einstein'schen Grundbedingung sein, daß die suspendierten Teilchen groß sind gegenüber den Teilchen des Lösungsmittels. Bei Naphthalin in Benzol ist dies sicher nicht der Fall. Der Energie-Dissipationsfaktor im Sinne Hou-

wink's (2), welcher für einen beträchtlichen Teil den V_0-Wert bestimmt, ist dann kleiner als für große suspendierte Teilchen.

Von Kendall und Monroe (18) wurde an 84 Beispielen gezeigt, daß die η_r—c_v-Kurve von binären Mischungen organischer Substanzen durch keine der von ihnen damals untersuchten Formeln (Arrhenius, Bingham und ihren eigenen Formeln mit einer gebrochenen η-Potenz) allgemein umfassend beschrieben wurde. Unsere Formel, mit ihren zwei Stoffkonstanten, bietet wahrscheinlich eine größere Möglichkeit hierzu, wenn auch die Zahlenwerte der beiden Konstanten nicht auf analoge Weise wie bei den bisher geprüften Dispersionen gedeutet werden dürfen.

4. Diskussion einiger rezenter Arbeiten über die Viskositäts-Konzentrationsfunktion.

Zum Schlusse wollen wir noch zwei Arbeiten besprechen, welche nach der Erscheinung unserer drei ersten Abhandlungen veröffentlicht worden sind und die den gleichen Gegenstand behandeln.

Heß und Philippoff (3) finden bei der Anwendung ihrer 8. Potenz-Viskositätsformel, die unserer Formel [1a] ganz analog ist, für verschiedene Stoffe damals noch unerklärliche Abweichungen. Diese Unstimmigkeiten sind jetzt völlig zu verstehen und quantitativ richtigzustellen, da wir gerade für ihre Beseitigung unsere viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktoren a und A eingeführt haben (1). Die unkorrigierte 8. Potenz-Formel von Heß und Philippoff gibt gerade wie unsere Formel [1a] nur für Teilchen mit dem bestimmten Gestrecktheitsfaktor $a = 1$ konstante Werte, d. h. für die meisten natürlichen Hochpolymeren. Die Abweichungen wurden von Heß und Philippoff also, wie zu erwarten, gefunden bei Stoffen mit runden oder nur wenig gestreckten Teilchen einerseits, und bei sehr langgestreckten Teilchen anderseits.

Für das von ihnen aufgeführte Pseudoglobulin z. B. berechnet sich nach Formel [1] ein a-Wert von 0,1, welcher auf eine beinahe runde Teilchengestalt hindeutet, während man für V_0 3,4 findet. Für die auch nur wenig gestreckten Teilchen des Na-Kaseinates (22) ergibt sich ein a-Wert von 0,6 und eine V_0 von 10,5. Auch bei den von Daneš (23) untersuchten Polystyrolen begegnen Heß und Philippoff Abweichungen, die ganz im Sinne unserer Betrachtungen über den Einfluß der Teilchenform und Größe auf die Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung liegen.

Von Sakurada (4) wird vor kurzem die Frage besprochen: „Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?" Er berücksichtigt hierbei auch unsere Arbeiten über dieses Thema. Wir wollen die Ausführungen Sakurada's kritisch betrachten.

An erster Stelle sei bemerkt, daß die Antwort auf obenstehende Frage sofort aus unseren Untersuchungen hervorgeht. Es hat sich ja gezeigt, daß für die richtige Beschreibung der η_r—c_v-Funktion bis zu sehr hohen relativen Viskositäten zwei Materialkonstanten erforderlich sind, nämlich V_0 und a (A). Wenn für alle Stoffe die a-Konstante als die gleiche Funktion von V_0 auszudrücken wäre, könnte vielleicht eine einzige Stoffkonstante (V_0) genügen. Aus Fig. 1 geht aber ohne weiteres hervor, daß dies nicht der Fall ist. Daß von Sakurada auch gefunden wird, daß für die Beschreibung der η_r—c_v-Relation zwei Konstanten erforderlich sind, ist also keine neue Errungenschaft.

Unsere zweite Bemerkung richtet sich gegen die von Sakurada empfohlene und benutzte Viskositäts-Konzentrationsgleichung:

$$\eta_r = 1 + \frac{a'\varphi' c}{100 - \varphi' c}. \qquad [4]$$

Die Gültigkeit dieser Formel, welche wir schon in unserer ersten Arbeit (1) besprochen haben, ist eine sehr beschränkte. Sakurada selbst sagt, daß sie praktisch bis zu einer Konzentration von $c = 50$ sehr gut anwendbar ist. Da a' nach ihm Werte zwischen 1 und höchstens 10 annehmen kann, bedeutet dies, daß seine Formel maximal bei relativen Viskositäten von $1 + 10 = 11$ gültig ist. Wie klein dieses Gebiet ist, zeigt sich sofort, wenn man bedenkt, daß relative Viskositäten von vielen Tausenden keine Ausnahme sind.

Von Sakurada wird weiter seine Gleichung [4] in Verbindung gesetzt mit der bei der zweiten c-Potenz abgebrochenen „allgemeinen Viskositätsgleichung":

$$\eta_r = 1 + a\frac{\varphi c}{100} + b\left(\frac{\varphi c}{100}\right)^2. \qquad [5]$$

Neben $\frac{a\varphi}{100}$, welcher Ausdruck unserem V_0-Wert äquivalent ist, stellt der Quotient $\frac{a^2}{b} = m$ die zweite bestimmende Konstante dar. Im Mittel ist a' aus Gleichung [4] gleich 1,5. Nebenbei sei bemerkt, daß die beiden Formeln [4] und [5] ein viel zu kleines Viskositätsgebiet umfassen, um die m-Werte genau experimentell bestimmen

zu können. Wenn wir aber von diesem Einwand absehen, und die (ungenauen) Sakurada'schen m-Werte betrachten, so sehen wir, daß m für die natürlichen Hochpolymeren wenig schwankt (Mittelwert 1,80), während m bei den synthetischen Hochmolekularen systematisch von 1,07 bis 5,06 zunimmt, abhängig von dem Polymerisationsgrad. Der m-Wert ist also unserem Gestrecktheitsfaktor a oder A funktionell gleichzusetzen.

Diese physikalische Bedeutung seines m-Faktors wird von Sakurada aber nicht erkannt, wenigstens nicht explizit ausgesprochen. Er hat übersehen, daß die Zunahme der m-Konstante mit zunehmender Gestrecktheit der Teilchen bedeutet, daß die Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung relativ um so geringer ist, je gestreckter die Teilchen sind, daß also die relativ stärkste Zunahme bei runden Teilchen stattfindet. Wenn nämlich m klein ist (runde Teilchen), bedeutet dies, daß b groß ist $\left(m = \frac{a^2}{b}\right)$, daß also die Viskosität offenbar bei höheren Konzentrationen, wo die zweite c-Potenz in den Vordergrund tritt, stark ansteigt. Wenn m groß ist (längere Teilchen), ist b klein, steigt die Viskosität bei Konzentrationserhöhung also weniger stark an.

Diese Gesetzmäßigkeiten hatten wir in unseren früheren Abhandlungen schon deutlich aufgezeigt. Von Houwink und Klaassens wurden sie in der dritten Arbeit (2) auch energetisch gedeutet.

Dagegen wird der viskosimetrische Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren auch von Sakurada bestätigt und nachdrücklich betont.

Zusammenfassung.

Es werden weitere Beispiele angeführt für die allgemeine Gültigkeit unserer zweikonstantigen Viskositäts-Konzentrationsformeln für kolloide Dispersionen. Der früher schon gefundene Unterschied im Viskositätsverlauf bei Konzentrationserhöhung zwischen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren verschiedenen Polymerisationsgrades wird dabei bestätigt. Derselbe steht jetzt außer Zweifel fest. Über die Ursache dieses Unterschiedes wird diskutiert.

Es wird gezeigt, daß unsere Formeln hervorragend geeignet sind, die η_r—c_v-Kurven auch bei grob-dispersen Systemen (Emulsionen) und niedermolekularen Lösungen (sowohl wässerigen Lösungen von Nichtelektrolyten als nichtwässerigen Lösungen) zu beschreiben. Die beiden Materialkonstanten, Voluminosität V_0 und viskosimetrischer Gestrecktheitsfaktor a oder A, erhalten in diesen letzten Fällen durch störende Umstände bisweilen schwer interpretierbare Zahlenwerte.

Zum Schlusse werden zwei rezente Veröffentlichungen, die den gleichen Gegenstand behandeln, kritisch besprochen. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse dieser Arbeiten durch die schon in unseren ersten Abhandlungen mitgeteilten Betrachtungen völlig erklärt werden können.

Literatur.

1. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937).
2. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937).
3. K. Heß und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).
4. I. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 345 (1938).
5. Ch. Mack, J. physic. Chem. **36**, 2901 (1932).
6. Siehe auch J. Ph. Pfeiffer und P. M. van Doormaal, Kolloid-Z. **76**, 95 (1936).
7. R. Houwink, Second report on viscosity and plasticity (Amsterdam 1938), 240.
8. E. O. Kraemer und F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3175 (1932).
9. Th. Lieser, Kolloid-Z. **81**, 234 (1937); Th. Lieser und R. Ebert, Ann. Chem. **532**, 89, 94 (1937).
10. H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938).
11. Hydrophobic Colloids, Symposiumbook (Amsterdam 1938), 179.
12. H. Eilers, Chem. Weekbl. **35**, 136 (1938); Hydrophobic Colloids, Symposiumbook (Amsterdam 1938), 179.
13. E. Hatschek, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911); J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).
14. W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 237 (1936); Cellulosechem. **17**, 57 (1936).
15. Nach Messungen von Powell, J. chem. Soc. **105**, 1 (1914).
16. Nach Messungen von E. C. Bingham und R. F. Jackson, Bulletin Bur. of Standards, Washington Nr. 298 **14**, 59 (1917).
17. T. H. Messenger, J. Research Assoc. Brit. Rubber Mfrs. **5**, 25 (1936).
18. J. Kendall und K. P. Monroe, J. amer. chem. Soc. **39**, 1802 (1917).
19. J. M. Burgers, Second report on viscosity and plasticity (Amsterdam 1938), 168.
20. K. H. Meyer und A. van der Wijk, Helv. chim. Acta **18**, 1067 (1935); Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).
21. F. M. Jaeger, Second report on viscosity and plasticity (Amsterdam 1938), 96.
22. Berechnet nach Messungen von H. Chick und C. J. Martin, Kolloid-Z. **11**, 102 (1912).
23. Vl. Z. Daneš, Kolloid-Z. **73**, 174 (1935).

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Lipoide und Blutgerinnung.

Von Liselotte Jühling. (Eingegangen am 11. März 1940)

I. Einleitung.

Das Studium des Schrifttums über den Einfluß der Lipoide auf den Ablauf der Blutgerinnung läßt erkennen, daß deren Anwesenheit sich in zweifacher Hinsicht auszuwirken scheint: einmal bei der Bildung des Gerinnungsfermentes Thrombin aus der unwirksamen Vorstufe Prothrombin bzw. bei der Beseitigung von Hemmungskörpern, welche die Einwirkung des Thrombins auf das Fibrinogen unter Fibrinbildung verhindern. Weiterhin scheinen aber auch die Komponenten Fibrinogen und Thrombin, um aufeinander einwirken zu können, der Anwesenheit von Lipoiden zu bedürfen. Es war nun von Interesse festzustellen, ob eine Abhängigkeit zwischen der Einwirkung der Lipoide auf das Proferment bzw. das Gerinnungsferment + Hemmungskörper einerseits und ihrer Einwirkung auf die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin durch das aktive Gerinnungsferment anderseits bestand oder aber, ob es sich hier um zwei voneinander unabhängige Einflüsse handelt.

Unseren Untersuchungen liegen dabei die Anschauungen Alexander Schmidt's über den Ablauf der Blutgerinnung zugrunde: d. h. wir nehmen an, daß die Blutgerinnung in zwei Phasen abläuft. In der ersten Phase wird durch Substanzen, die von den Zellen, sei es des Blutes, sei es der Gewebe, abgegeben werden, das inaktive Thrombin in die aktive Substanz verwandelt, welche nun in der sogenannten zweiten Phase auf das Fibrinogen unter Bildung des unlöslichen Fibrins einwirkt. A. Schmidt selbst stellte fest, daß die Zellsubstanzen, die in der ersten Phase wirksam sind, alkohollösliche, hitzestabile Verbindungen darstellen, während nach ihm Morawitz sowie Fuld und Spiro aus der Schule Hofmeister's durch wässerige Extraktion aus Zellen hitzeinstabile Produkte mit der gleichen Wirkung wie Schmidt's Alkohol-Extrakte erhielten. Morawitz bezeichnete diese Substanz als Thrombokinase, eine Bezeichnung, die sich in der Blutgerinnungsliteratur allgemein eingebürgert hat.

Bordet und unabhängig von ihm Howell konnten nun feststellen, daß sowohl die Befunde Schmidt's wie die von Morawitz, Fuld und Spiro zu Recht bestehen: Man kann aus Zellen sowohl durch wässerige Extraktion wie durch Ausziehen mit lipoidlösenden Mitteln gerinnungsaktive Lösungen bekommen. Bordet glaubt, daß der wirksame Stoff der Gewebsextrakte identisch sei mit einer zur Gruppe der Lezithine gehörenden Substanz, während Howell das wirksame Prinzip des Extraktes als Kephalin anspricht. In den wässerigen Extrakten findet sich nach der Meinung von Howell das Lipoid gebunden an ein Protein, das bei 60° ausfällt, wobei das Phosphatid mit niedergeschlagen wird. So erklären sich vielleicht die Widersprüche zwischen den Angaben von A. Schmidt einerseits und Morawitz, Fuld und Spiro andererseits. Zunz und La Barre haben dann versucht, den Lipoidfaktor weiter zu reinigen, indem sie Kephalin mit Alkohol extrahierten, wobei sich in den alkoholischen Extrakten eine Anreicherung der wirksamen Komponente fand. In neuerer Zeit stellte A. Fischer fest, daß alkoholbehandeltes Kephalin gerinnungsaktiv sei, im Gegensatz zu den alkoholischen Extrakten. Was die eigentliche gerinnungsaktive Substanz darstellt, läßt A. Fischer dahingestellt, er weist nur darauf hin, daß es sich vielleicht um eine Verbindung zwischen Lezithin und Kephalin handle. In neuester Zeit hat T. Kurosowa Befunde veröffentlicht, wonach er aus Kephalin ein stark gerinnungsaktives Produkt durch alkoholische Extraktion gewinnen konnte. So wird es nach ihm erklärlich, daß durch mehrfache Alkoholbehandlung das Kephalin schließlich gerinnungsaktiv wird.

Weitere Beweise für die Notwendigkeit der Anwesenheit von Lipoiden für den Ablauf der Blutgerinnung brachten die Arbeiten, in denen gezeigt wurde, daß Plasma nach der Extraktion mit lipoidlösenden Mitteln durch Rekalzifizieren und in einigen Fällen dann auch mit Serum nicht mehr zur Gerinnung zu bringen ist. Durch nachträglichen Zusatz von Lipoiden soll dann die Gerinnbarkeit des Plasmas wiederherzustellen sein.

Hier sind zunächst drei Veröffentlichungen von E. Zak zu erwähnen. In den beiden ersten Arbeiten fand dieser Autor, daß die Gerinnbarkeit des Zitratplasmas durch Rekalzifizieren verschwindet, wenn das Plasma mit Petroläther extrahiert wird. In einer dritten Arbeit stellte Zak dann noch fest, daß Plasma auch die Gerinnbarkeit mit Serum, d. h. mit Thrombin, nach Petrolätherextraktion verloren haben konnte. In diesen Fällen sollte die Gerinnung nicht mehr auszulösen sein durch nachträglichen Zusatz von Lipoiden und Kalzium, wohl aber durch Serum

unter gleichzeitigem Lipoidzusatz. Diese letzte Angabe steht in Widerspruch mit den Befunden von Rumpf, dessen Arbeiten der dritten von Zak vorausgegangen sind. Dieser Autor fand nämlich, daß zwanzig Stunden mit Petroläther extrahiertes Plasma weder mit Serum, noch mit Gewebsextrakten zur Gerinnung zu bringen ist, wohl aber durch Zusatz von Lipoidemulsionen und $CaCl_2$. Leider hat Rumpf seine Versuche nicht dahingehend vervollständigt, daß er auch gereinigte, d. h. von Prothrombin und Thrombokinase freie Fibrinogenlösungen bis zur Ungerinnbarkeit durch Serum oder Thrombinlösungen extrahierte und dann diesen Lösungen gleichzeitig Serum bzw. Thrombin und Lipoide zusetzte, um so zu prüfen, ob nachträglicher Lipoidzusatz auch die aufgehobene zweite Phase wieder auftreten lassen kann. Schließlich müssen in diesem Zusammenhang die Versuche Herrmannsdörfer's erwähnt werden, der fand, daß Serum durch sechsstündiges Schütteln mit Petroläther die Fähigkeit, intaktes Plasma zur Gerinnung zu bringen, verlieren kann. Sehr wesentlich ist hierbei aber die Bemerkung des Autors, daß diese Inaktivierung sich nur dann findet, wenn das Serum eine Flockung nach der Extraktion zeigt. Blieb es dagegen dabei klar, so war auch die gerinnungsauslösende Wirkung auf Fibrinogen erhalten geblieben. Es wäre noch eine Arbeit von H. Wu zu erwähnen, der auch fand, daß lipoidfreies Plasma durch Ca-Zusatz nicht zur Gerinnung gebracht werden kann, wenn nicht gleichzeitig auch Lipoid zugesetzt wird. Dieser Autor stellt aber weiterhin, im Gegensatz zu Zak und Rumpf, fest, daß fettfreies Plasma mit natürlichem Serum einerseits, fettfreies Serum mit natürlichem Plasma andererseits sowie vor allem auch fettfreies Plasma und fettfreies Serum miteinander gerinnen können.

Nach Pekelharing endlich soll es gelingen, ätherextrahiertes Plasma, das beim Rekalzifizieren nicht mehr gerinnt, durch Einleiten von Kohlensäure wieder gerinnbar zu machen. In diesem Zusammenhang ist die Angabe von Wo. Pauli von Bedeutung, daß Ätherextraktion von Eiweißlösungen durch Entziehung der in organischen Lösungsmitteln genügend löslichen CO_2 bei Gegenwart von Bikarbonat zu einer Verschiebung der Reaktion nach dem Alkalischen führen soll. Hierdurch erklärt sich nach Pauli der Befund von Bancroft und Rutzler, daß bei Eiereiweiß nach Ätherextraktion die Denaturierbarkeit durch Alkohol und Hitze schwindet.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Angaben über die Lipoidextraktion des Plasmas darin übereinstimmen, daß die erste Phase der Gerinnung durch diese Behandlung aufgehoben wird, aber durch nachträglichen Zusatz von Lipoiden, insbesondere von Kephalin, wieder in Gang gebracht werden kann. Darüber hinaus ist aber zum Teil der Befund erhoben worden, daß unter Umständen auch die Gerinnbarkeit mit Thrombin nach solcher Extraktion nicht mehr zustande kommen kann. Auch hier soll nachträglicher Lipoidzusatz dem extrahierten Plasma die Fähigkeit, mit Thrombin zu gerinnen, zurückgeben.

Im Zusammenhang mit diesen letzten Angaben, bei denen es sich um eine Veränderung des Fibrinogens durch die Behandlung mit lipoidlösenden Mitteln zu handeln scheint, ist auf andere Arbeiten hinzuweisen, die den Einfluß von Lipoiden auf Eiweißlösungen behandeln. Es bestehen danach angeblich Beziehungen zwischen dem Lipoidgehalt der Albumine und Globuline und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Medien sowie ihrer Denaturierbarkeit. Darüber, welcher Art die Bindungen zwischen Lipoiden und Eiweißstoffen sind, gehen die Ansichten allerdings auseinander.

So fanden H. Handovsky und R. Wagner, daß in sehr elektrolytarmem Plasma eben noch in Lösung gehaltenes Globulin durch Lezithinzusatz gefällt wurde. Neutralsalzzusatz hält die Lezithin-Globulin-Komplexe in Lösung. Eine Bildung von Kolloidkomplexen aus Serumalbumin und Lezithin scheint dagegen nach diesen Autoren nicht zustande zu kommen. Nach Jarisch entsteht eine voluminöse Fällung, wenn Seifen, kolloide Fettsäuren oder aber auch alkoholische Organextrakte, Cholesterin oder Handelslezithin zu salzarmem Plasma gegeben werden. H. Chick stellte fest, daß bei langdauernder Dialyse von Serum gegen Wasser nach vorheriger Entfernung der Euglobuline schließlich auch noch ein Teil der Pseudoglobuline ausfällt, was verbunden ist mit einem gleichzeitigen Verschwinden des zuvor in der Lösung vorhandenen Phosphors. Aus der nun phosphatfreien Pseudoglobulinlösung fällt kein weiteres Eiweiß aus, wohl aber läßt sich eine neuerliche Fällung erzeugen durch Zugabe einer wässerigen Lezithinemulsion. Durch Zusatz geringer Mengen von Salzen (ca. 1 Proz. NaCl), Säuren oder Alkalien kann die Fällung des Pseudoglobulins verhindert werden. Chick schließt aus ihren Befunden, daß das Euglobulin eine Verbindung von Pseudoglobulinen mit Phosphatiden sei. Diese Ansicht teilen Janicki und Assenhajm. Went und Faragó fanden, daß Zugabe von Lezithinemulsionen zu Serum zu einer Anreicherung der Gesamtglobuline auf Kosten

der Albumine führt. Sie stellten diese Verschiebung fest durch Fraktionierung des an Lezithin angereicherten Serums mit Natriumsulfat und Bestimmung des Gesamt-N-Gehaltes der einzelnen Fraktionen. Eine Betrachtung der Kurven in dieser Arbeit sowie der zugehörigen Tabellen führt jedoch zu der Feststellung, daß diese Befunde nur für ganz bestimmte mittlere Lezithinkonzentrationen Geltung besitzen, während für höhere Konzentrationen dieses Phosphatides die ursprünglichen Eiweißkonzentrationen in den einzelnen mit Natriumsulfat erhaltenen Fraktionen wieder erreicht sind. Deshalb stehen die Befunde dieser Autoren vielleicht auch gar nicht in Widerspruch zu denjenigen von H. Theorell, der gefunden hat, daß weder dem Plasma zugesetztes Lezithin noch Cholesterin die Fällungsgrenze der Eiweißkörper in irgendeiner Weise verschieben, denn beide Autoren haben, was das Lezithin betrifft, unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen gearbeitet. Die Arbeit Theorell's ist wohl als die ausführlichste auf diesem Gebiet anzusprechen. Er stellte einerseits Kunstprodukte aus Plasma und Lipoiden dar und bestimmte andererseits den Lipoidgehalt der Eiweißfraktionen des natürlichen Plasmas. Es gelang diesem Autor, das zusätzliche Lezithin und Cholesterin im Plasma klar in Lösung zu bringen. Beim nachfolgenden Aussalzen mit Ammonsulfat werden diese Lipoide mit der Fibrinogen- wie mit der Globulinfraktion wieder gefällt. Fraktionierte er natürliches Plasma, so fand er, daß die Lipoide in gewissen regelmäßigen Proportionen verteilt waren, so daß der Quotient Cholesterin: Lipoidphosphor sukzessive von Fibrinogen zu Globulin und Albumin sinkt. Schließlich entfernte Theorell die Lipoide durch Ätherextraktion aus dem Plasma; dabei zeigte sich, daß die Extraktion der Phosphatide Schwierigkeiten bereitete und keine endgültigen Schlüsse zuließ. Cholesterin dagegen läßt sich zwar entfernen, befindet sich aber nur bei $p_H = 5{,}5$ bis 6 in leicht mit Äther extrahierbarer Form. Durch Versuche an den isolierten Eiweißkörpern konnte dann nachgewiesen werden, daß Fibrinogen mit Cholesterin eine Verbindung eingeht, die bei etwa $p_H = 6$ dissoziiert ist, während eine solche zwischen Euglobulin und Cholesterin bei $p_H = 5{,}5$ bis 6 dissoziiert. Dagegen bindet Albumin das Cholesterin nur auf der sauren Seite des erwähnten p_H-Gebietes. Diese Angabe Theorell's erklärt die Befunde von Mâcheboeuf, die später von Klezkowski bestätigt wurden. Nach diesen Autoren gelingt es nämlich, durch Fällung der Serumalbumine mit Ammonsulfat bei $p_H = 3{,}8$ ein sehr lipoidreiches, allerdings auch wasserschwerlösliches Albumin zu erhalten.

Daß das Cholesterin, z. T. wenigstens, in enger Bindung mit den Globulinen vorhanden ist, hatten auch schon andere Autoren festgestellt. Troensgaard und Koudal waren sogar soweit gegangen, das Cholesterin als prosthetische Gruppe im Globulin anzusprechen. Im Kataphoreseversuch stellte Bennhold fest, daß in normalem Menschenserum das Cholesterin mit dem Globulin wandert, in einem stark lipämischen Diabetikerserum dagegen konnte er auch in der globulinfreien Albuminzone Cholesterin nachweisen. Er schloß daraus, daß Unterschiede in pathologischen Sera wohl möglich sind, wenn auch in normalem Serum das Cholesterin höchstens in Spuren in der Albuminzone auftritt. Für Lezithin dagegen erhielt Bennhold im Kataphoreseversuch keine regelmäßigen Befunde über die Bindung an das Plasmaeiweiß oder auch einzelne Fraktionen desselben. Vielleicht besteht hier irgendein Zusammenhang mit den Befunden Theorell's, wonach es diesem nicht gelang, die Phosphatide vollständig aus dem Plasma auszuäthern.

Soerensen nimmt an, daß die Lipoide nur mit den einzelnen Eiweißfraktionen präzipitiert werden, aber keinerlei Bindungen mit ihnen eingehen und vor allem auch nicht die Fällbarkeit selbst beeinflussen. Eine Stütze für diese Annahme bilden die Untersuchungen von Butler, Blatt und Southgate. Diese Autoren erhielten bei Benutzung von Kaliumphosphat als Fällungssalz aus von Lipoid befreitem Pferdeserum Proteinfällungskurven, die nur unwesentlich von denen abweichen, die man mit nativem Pferdeserum erhält.

Es steht somit also fest, daß die einzelnen Eiweißfraktionen Lipoide enthalten, aber es lassen sich noch keine endgültigen Aussagen machen über den Einfluß dieses Lipoidgehaltes auf den Charakter der einzelnen Eiweißfraktionen und über die Bindungsart zwischen Lipoiden und Eiweißkörpern. Vielleicht wird die Frage durch die Versuche von Bungenberg de Jong über Komplexkoazervation von Chargaff über Protaminsalze von Phosphatiden oder von Wagner-Jauregg und Mitarbeitern über Phosphatidsäure-Eiweiß-Verbindungen der Lösung näher gebracht.

Um nun zu unseren eigenen Versuchen zu kommen, so sei zunächst gesagt, daß diese als eine Fortsetzung der von Wöhlisch und Kiesgen begonnenen aufzufassen sind. Diese Autoren fanden, daß mit Äther behandelte Fibrinogen-

lösungen nicht mehr mit Thrombin gerinnen, daß ihre Denaturierungstemperatur um einige Grad erhöht und die Denaturierung durch Alkohol erschwert ist. Die Lösungen sind nach der Extraktion nicht mehr spinnbar, zeigen normale Viskosität und, wie Dierkesmann am hiesigen Institut feststellen konnte, keine Strömungsdoppelbrechung mehr.

In Erweiterung dieser Befunde sollte nun festgestellt werden, ob ein Zusammenhang besteht zwischen der Aufhebung der ersten und der zweiten Phase der Gerinnung von Plasma nach Lipoidextraktion, und ob hier wie dort nachträglicher Lipoidzusatz oder Durchleiten von Kohlensäure dem extrahierten Plasma die ursprünglichen Eigenschaften zurückgeben kann.

Sollten diese Vermutungen sich aber nicht bestätigen, dann war weiter zu prüfen, auf welche Weise die Lipoidextraktion das Fibrinogen angriff: ob es sich um eine Veränderung des Eiweißkörpers durch Entfernung von mit diesem mehr oder weniger fest verbundenen Lipoiden handelte, oder ob etwa ein Fall von Fibrinogenolyse vorlag, wie ihn z. B. Diebold sowie Wöhlisch und Jühling bei der Einwirkung von Harnstoffkonzentrationen über 20 Proz. auf Plasma und ungereinigte Fibrinogenlösungen feststellen konnten. Wir denken dabei auch an die Arbeit von Jobling und Petersen, die im Serum nach Extraktion mit Chloroform oder Äther eine Protease feststellen konnten. Dieses Ferment spaltet Kasein und verursacht Autolyse des Serums.

II. Versuchsteil.

A. Methodik.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir Pferde-, Schweine- und Rinderblut, das durch Zugabe von 2 Promille Natriumoxalat ungerinnbar gemacht worden war. Zu diesem Zweck beschickten wir die Gefäße, die zum Auffangen des Blutes dienten, zuvor mit 10 Proz. ihres Volumens an 2proz. Natriumoxalatlösung. Das Oxalatblut wurde dann auf einem Alfa-Laval-Serumseparator zur Abtrennung des Plasmas von den geformten Bestandteilen zweimal zentrifugiert und nun entweder direkt zu den Extraktionsversuchen oder zur Bereitung einer Fibrinogenlösung verwendet. Die Darstellung des Fibrinogens aus Pferde- und Schweineplasma erfolgte meistens, indem wir das Plasma zunächst zur Entfernung von Prothrombin und Thrombokinase mit 6 g tertiärem Kalziumphosphat pro 100 ccm Plasma eine halbe Stunde auf der Maschine schüttelten und darauf das Kalziumphosphat in der Becherzentrifuge abtrennten: Nach dieser Methode von Bordet erhält man meist ein bei Ca-Zusatz nicht mehr gerinnendes Plasma. Allein wir beobachteten auch nach dieser Vorbehandlung zuweilen noch eine Gerinnung des Plasmas oder der daraus hergestellten Fibrinogenlösungen bei Zugabe von Kalziumchlorid, und man sollte deshalb auch nach vorangegangener „Bordet-Behandlung" immer nochmals die Kontrollrekalzifizierung durchführen. Das Fibrinogen wurde durch Halbsättigung mit Kochsalz (Hammarsten) ausgefällt. Gießt man das mit der gesättigten Kochsalzlösung im Verhältnis 1:1 versetzte Plasma in hohe Standzylinder, so setzt sich das Fibrinogen sehr gut an der Oberfläche ab und kann mit einem Hornlöffel abgehoben werden. Nach mehrmaligem Waschen mit halbgesättigter Kochsalzlösung wird in $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ des Plasmaausgangsvolumens an Wasser gelöst. Um die Lösungen auf normalen Kochsalzgehalt zu bringen, werden sie in Kollodiumhülsen oder einem Cellophandialysierschlauch der Firma Kalle gegen physiologische NaCl-Lösung dialysiert. Zuweilen wurden die Extraktionen aber auch in Lösungen vorgenommen, die zuvor nicht dialysiert worden waren. Dabei zeigte sich, daß das Verhalten beim Extrahieren nicht vom Kochsalzgehalt abhängig war. In einigen Fällen wurde die Kochsalzfällung noch einmal wiederholt.

Für die Darstellung des Fibrinogens aus Rinderplasma hatte sich die Fällung nach Hammarsten nicht gut bewährt: einmal langt in diesem Fall die Halbsättigung mit Kochsalz nicht zur Abscheidung, sondern es muß ca. 25 Proz. mehr an gesättigter NaCl-Lösung zugesetzt werden. Außerdem ist das so dargestellte Rinderfibrinogen in den meisten Fällen sehr schwer wieder aufzulösen. Dagegen hat sich die Fällung nach Angaben von Mc Lean durch $^1/_5$ Sättigung mit Ammonsulfat gut bewährt. Es wurde in diesem Falle nicht mit tertiärem Kalziumphosphat vorbehandelt, sondern die Fällung insgesamt dreimal durchgeführt, worauf das Fibrinogen kalziumfest war[1]).

Zum Nachweis der Gerinnbarkeit des Fibrinogens in Plasma wie in isolierten Lösungen verwendeten wir gereinigtes Thrombin, das nach dem kombinierten Verfahren von Mellanby-Bleibtreu-Howell dargestellt wurde. Zur Darstellung der Thrombinlösung aus dem Trockenpulver wurden 0,5 bis 1 g mit 100 ccm 0,9proz. NaCl-Lösung behandelt, indem das Pulver mit einem kleinen Teil des Volumens zunächst angeteigt und gequollen, dann mit der restlichen Kochsalzlösung versetzt und einige Zeit geschüttelt wurde. Ein großer Teil der Substanz blieb dabei ungelöst. Beim Filtrieren erhielten wir eine klare Lösung, die aber noch eine Eiweißreaktion mit Sulfosalizylsäure gab. 0,5 ccm Fibrinogenlösung, mit 1 ccm der frisch bereiteten Thrombinlösung versetzt, gerannen bei 37° in etwa 10—12 Sek. Bei längerem Stehen trübt sich die Thrombinlösung und nimmt dabei an Wirksamkeit ab.

Die im Verlauf der Arbeit durchgeführten Gerinnungsversuche wurden in Reagensgläsern ausgeführt, die in einem Wasserthermostaten standen.

Die Messung der Gerinnungszeiten geschah mit der Stoppuhr, indem wir im Augenblick der Thrombinzugabe zum erstenmal, bei Auftreten des ersten Gerinnsels zum zweitenmal stoppten. Je nach der Konzentration des Fibrinogens in der Lösung erhält man sofort eine dicke Gallerte oder nur eine Gerinnungsflocke.

Plasma wurde außer auf Gerinnbarkeit mit Thrombin auch auf die Fähigkeit, bei Zugabe von Kalziumchlorid zu gerinnen, geprüft. Dazu wird das Plasma am besten zuvor mit physiologischer Kochsalzlösung im Verhältnis 1:4 verdünnt. Außerdem wurde der Einfluß des Zusatzes von Rinderhirnlipoiden auf

[1]) Untersuchungen über die Eignung dieser Darstellungsmethode für die Arbeiten unseres Instituts wurden von S. Hudemann durchgeführt.

die Gerinnungsgeschwindigkeit beim Rekalzifizieren vor und nach der Extraktion mit Äther und Petroläther untersucht. Wir folgten bei der Darstellung dieser Lipoide der von Maltaner angegebenen Methode. Hiernach wurde frisches Rinderhirn, nachdem es möglichst gut von Häuten und Blut gereinigt worden war, durch die Fleischmaschine getrieben und dann mehrmals mit frischem Azeton geschüttelt. Das Azeton wurde auf der Nutsche abgesaugt, das extrahierte Organ schließlich im Exsikkator getrocknet, in der Reibschale möglichst weitgehend zerkleinert und nun mit Äther, der 3 Proz. Wasser enthielt, auf der Schüttelmaschine einige Stunden extrahiert, der Extrakt im Eisschrank abfiltriert. Beim Stehen des Extraktes im Eisschrank über Nacht setzte sich ein weißer Niederschlag ab, von dem am Morgen filtriert wurde. Den Ätherextrakt engten wir im Vakuum auf ein kleines Volumen ein und versetzten den Rückstand mit dem zehnfachen Volumen absoluten Äthylalkohols, wobei eine reichliche Fällung entstand. Diese wurde wieder in Äther gelöst, die ätherische Lösung im Eisschrank aufbewahrt, und die gleiche Operation wiederholt, bis bei der tiefen Temperatur aus dem Äther kein Niederschlag mehr ausfiel. Die dann erhaltene Alkoholfällung wurde unter absolutem Alkohol aufbewahrt, und dieses Präparat genügte bezüglich des Reinheitsgrades unseren Ansprüchen vollauf.

Die Extraktionen führten wir aus, indem wir zu der angesetzten Menge Plasma oder Fibrinogenlösung das gleiche Volumen Äther- oder Petroläther gaben und nun auf der Maschine schüttelten. Immer nach 4 Stunden wurde die Extraktion unterbrochen, die Lösung auf Gerinnbarkeit geprüft und, wenn diese noch nicht aufgehoben war, mit neuem Extraktionsmittel versetzt und weiter geschüttelt. Es hatte sich zur Vermeidung von Emulsionsbildung als zweckmäßig erwiesen, nicht zu rasch zu schütteln. Hatte sich trotzdem einmal eine solche Emulsion gebildet, und das geschah bei besonders reinen Fibrinogenlösungen auch bei langsamem Schütteln, so ließ sich diese in der Zentrifuge noch recht gut abtrennen. Sonst erfolgte die Trennung im Scheidetrichter.

Einige Extraktionen sind auch im Apparat von Kutscher-Steudel ausgeführt worden. Da sich hierbei aber keine wesentlichen Vorteile gegenüber der Ausschüttelung ergaben, blieben wir bei dieser bequemeren Methode.

Um extrahiertes Plasma oder extrahierte Fibrinogenlösungen auf ihre fibrinogenolytischen und fibrinolytischen Eigenschaften zu prüfen, verfuhren wir folgendermaßen. Das vorbehandelte Plasma bzw. eine entsprechende Fibrinogenlösung wurde zu einer frischen Fibrinogenlösung mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Thrombin gegeben. War Fibrinolysin vorhanden, so verfiel die bei Zugabe des Thrombins in der Lösung zunächst entstandene Gallerte wesentlich rascher der Lyse als das im Blindversuch gebildete Fibrin. War die Lösung auch gleichzeitig fibrinogenolytisch, so entstand in der bei 37° mehr oder weniger lange Zeit in Gegenwart des extrahierten Plasmas oder einer solchen Fibrinogenlösung aufbewahrten intakten Fibrinogenlösung auch keine Gerinnung mehr mit Thrombin, der Hitzekoagulationspunkt war gestiegen, und bei Halbsättigung mit NaCl entstand keine Fällung mehr.

B. Versuchsergebnisse.

Die folgenden Versuche wurden angestellt zur Beantwortung der Frage, ob die erste und die zweite Phase der Gerinnung bei Extraktion von Plasma mit Äther oder Petroläther gleichzeitig aufgehoben sind, und in welcher Weise sich Einleiten von Luft und Kohlensäure durch extrahiertes Plasma bzw. die Zugabe von Lipoiden auswirken.

Versuch 1. Pferdeoxalatplasma wurde im Apparat nach Kutscher-Steudel mit Petroläther extrahiert. Nach 14 Stunden war die Gerinnungszeit von 0,5 ccm des Plasmas mit 1 ccm Thrombinlösung von 18 Sek. auf 90 Sek. angestiegen, d. h. die zweite Phase der Gerinnung war verzögert. Wurden 0,5 ccm einer 0,7proz. $CaCl_2$-Lösung zu 5 ccm des gleichen Plasmas zugesetzt, so trat im Gegensatz zum Originalplasma keine Gerinnung ein, d. h. aber nichts anderes, als daß bei erhaltener zweiter Phase der Gerinnung die erste Phase vollkommen aufgehoben war.

Es wurde nun versucht, nach Pekelharing die aufgehobene erste Phase der Gerinnung wieder in Gang zu bringen, indem wir zunächst an der Wasserstrahlpumpe Luft durch das extrahierte Plasma saugten und anschließend aus einem Kipp'schen Apparat mit Wasser gewaschene Kohlensäure durchleiteten: Das Plasma gerann nun bei Zugabe von 0,5 ccm 0,7proz. $CaCl_2$-Lösung zu 5 ccm wie das Originalplasma nach 17 Minuten. Der gleiche Effekt war mit Kohlensäure, nicht aber mit Luft allein zu erzielen. Die Gerinnungszeit des extrahierten Plasmas mit Thrombin sank nach der Behandlung mit Luft und Kohlensäure bzw. mit Kohlensäure allein wieder auf die des Originalplasmas.

Die hier beschriebenen Befunde ließen sich in einer Reihe weiterer Versuchsansätze bestätigen.

Versuch 2. Pferdeoxalatplasma wurde mit Diäthyläther auf der Schüttelmaschine extrahiert, wobei wir das Extraktionsmittel immer nach 4 Stunden wechselten. Nach 20stündiger Extraktion gerann das Plasma mit Thrombin nur mehr flockig im Gegensatz zum Originalplasma, das eine dicke Gallerte gab. Die Gerinnungszeit von 0,5 ccm Plasma mit 0,5 ccm Thrombinlösung war von etwa 20 Sek. auf 130 Sek. verlängert. Bei Zugabe von 0,1 ccm einer etwa 1,5proz. $CaCl_2$-Lösung zu 2 ccm des mit 0,9proz. NaCl-Lösung im Verhältnis 1:4 verdünnten Plasmas trat im extrahierten Plasma keine Gerinnung mehr ein. Leiteten wir nun aber einige Zeit Kohlensäure hindurch, so entstand bei Zugabe von $CaCl_2$ unter den gleichen Bedingungen aller-

dings zwar keine Gallerte mehr, wohl aber ein Gerinnsel wie bei der Thrombinzugabe. Schließlich setzten wir dem extrahierten Plasma auch eine Lipoidemulsion zu. Wir hatten diese Emulsion erhalten durch Eingießen einer ätherischen Lösung von nach Maltaner gereinigten Rinderhirnlipoiden in überschüssige Kochsalzlösung und Entfernen des Äthers durch Einleiten von CO_2. Bei Anwesenheit von 0,5 ccm der Lipoidemulsion in 2 ccm des verdünnten Plasmas erzeugten 0,1 ccm einer 1,5proz. $CaCl_2$-Lösung eine Fibrinmenge, die mengenmäßig der durch Thrombin bzw. durch Rekalzifizieren nach Einleiten von CO_2 in das extrahierte Plasma gleichkam.

Wir konnten in einer großen Anzahl von Versuchen die gleichen Ergebnisse erzielen und daher zusammenfassend sagen: Die durch Behandlung von Oxalatplasma mit Lipoidlösungsmitteln aufgehobene erste Phase der Gerinnung ist in jedem Falle durch Zusatz von Rinderhirnlipoiden sowie durch Einleiten von CO_2 wieder in Gang zu bringen. Der Lipoidzusatz konnte dabei auf ganz verschiedene Art erfolgen. So wurde beispielsweise das extrahierte Plasma, in dem die erste Phase der Gerinnung aufgehoben war, mit einer ätherischen Lösung der Rinderhirnlipoide geschüttelt und gerann dann ebenso beim Rekalzifizieren, wie wenn wir die Lipoide mit dem Plasma zunächst quellen ließen, dann mit mehr Plasma verdünnten und nun das Kalziumchlorid zusetzten. Es sei hier noch bemerkt, daß in nicht extrahierten Plasmen die Gerinnungszeit nach Zusatz von Kalziumchlorid zuweilen verkürzt war, wenn man vorher Lipoide zugegeben hatte. Durch Einleiten von CO_2 in Originalplasma war ein solcher Erfolg niemals zu erzielen. Über die Art der Einwirkung der Kohlensäure können wir aus den Ergebnissen unserer Versuche keinerlei Schlüsse ziehen.

Außerdem zeigten die Extraktionsversuche, daß die Lipoidextraktion zu einer Verarmung des Plasmas an thrombingerinnbarem Fibrinogen führen kann, und daß diese Verarmung weder durch Einleiten von CO_2 noch durch Lipoidzusatz rückgängig gemacht werden kann.

Aus den folgenden Versuchen geht hervor, daß bei noch länger, d. h. etwa 30 bis 40 Stunden, durchgeführten Ätherextraktionen Plasma erhalten werden konnte, das mit Thrombin gar nicht mehr gerann. Da es sich bei dieser Beeinflussung der zweiten Gerinnungsphase um eine Wirkung des Äthers bzw. Petroläthers auf die Gerinnungskomponente Fibrinogen zu handeln scheint[2]), wurden gleichzeitig Versuche über den Einfluß dieser Extraktionsmittel auf Fibrinogenlösungen angestellt. Weiterhin wurde dann auch untersucht, ob die Abnahme des Fibrinogens mit dem Auftreten fibrinolytischer und fibrinogenolytischer Eigenschaften in den Lösungen verbunden ist.

Versuch 3. Rinder- und Schweineplasma wurden nebeneinander auf der Maschine mit Diäthyläther extrahiert. Nach 12 Stunden gerannen beide Plasmen noch gut mit Thrombin, d. h. das Fibrinogen war noch erhalten. Dagegen war mit Kalziumchlorid nur bei gleichzeitigem Lipoidzusatz eine Gerinnung zu erzielen. Nach 40stündiger Extraktion trat zwar immer noch Gerinnung mit Thrombin ein, aber die abgeschiedene Fibrinmenge war wesentlich geringer als im Originalplasma. Außerdem zeichnete sich das im Schweineplasma abgeschiedene Fibrin durch eine sehr beschleunigte Spontanlyse aus: Diese Beobachtung ist deshalb erstaunlich, weil für gewöhnlich im Plasma gebildetes Fibrin, wahrscheinlich durch die darin enthaltenen Hemmungskörper, vor der Spontanlyse geschützt ist. Dieser Befund scheint darauf hinzudeuten, daß durch die Ätherextraktion solche Lysehemmungskörper entfernt werden.

Bei weiterer Fortführung der Extraktion war schließlich nach 48 Stunden mit Thrombin keine Gerinnung mehr zu erzeugen. Nun entstand im extrahierten Plasma aber auch keine Fällung mehr bei Halbsättigung mit NaCl und Koagulation erst bei 72 bis 75°. Die in der Methodik beschriebene Prüfung auf die Anwesenheit von fibrinolytisch und fibrinogenolytisch wirkenden Stoffen zeigte, daß sich eine im extrahierten Schweineplasma erzeugte Pferdefibringallerte sehr beschleunigt löste gegenüber einer Gallerte aus dem gleichen Pferdefibrinogen, die ohne Zusatz des extrahierten Plasmas erzeugt worden war. Auch das extrahierte Rinderplasma wirkte deutlich, wenn auch wesentlich schwächer, beschleunigend auf die Spontanlyse des gleichen Pferdefibrins.

Versuch 4. 100 ccm Pferdeplasma wurden auf der Schüttelmaschine mit Diäthyläther extrahiert. Nach 25 Stunden trat auf Zusatz von Thrombin keine Gerinnung mehr ein, entstand keine Fällung mehr bei Halbsättigung mit Kochsalz und eine Hitzekoagulation erst bei 75°. Das Plasma wirkte stark fibrinolytisch. Wir versuchten nun nach der Vorschrift von Hedin die proteolytische Komponente anzureichern. Dazu wurde das extrahierte Plasma mit 17 Proz. Ammoniumsulfat versetzt, die Fällung nach

[2]) Es gelang uns nicht, Thrombin-Trockenpulver oder -Lösung durch Extraktion mit lipoidlösenden Mitteln seiner gerinnungsauslösenden Eigenschaft zu berauben.

Wiederauflösen noch einmal wiederholt und die so erhaltene Lösung zur Entfernung des Ammoniumsulfates gegen 0,9proz. NaCl-Lösung dialysiert bis zum Verschwinden der Reaktion nach Nessler im Außenwasser. Setzten wir nun 1 ccm dieser Lösung zu 0,5 ccm einer intakten Pferdefibrinogenlösung, so entstand mit 0,25 ccm Thrombinlösung zunächst eine Gallerte, die aber nach 3 Stunden bei 37° bereits vollständig gelöst war, während der entsprechende Blindversuch mit 1 ccm 0,9 Proz. NaCl-Lösung an Stelle der Lysinlösung, auch nach Tagen noch keine Lyse zeigte.

Obwohl wir schon zeigen konnten, daß Lipoidzusatz in Plasma, das durch Ätherextraktion an Fibrinogen verarmt war, die abgeschiedene Fibrinmenge nicht erhöhen konnte, wiederholten wir die Versuche doch an Plasma, das fibrinogenfrei war. Die Zugabe erfolgte auf alle möglichen verschiedenen Weisen, wie wir das im Versuch 2 beschrieben haben. Nur setzten wir jetzt nicht allein Rinderhirnlipoide, d. h. Kephalin, zu, sondern Cholesterin, Lezithin sowie Gemische dieser drei, und vor allem auch die aus dem Plasma selbst bei der Extraktion gewonnenen Lipoide. Es gelang aber in keinem Falle, durch Wiederzugabe von Lipoiden dem Plasma die Eigenschaften des Fibrinogens, d. h. Fällbarkeit bei Halbsättigung mit NaCl-Lösung, Koagulation bei 54° und schließlich vor allem die Gerinnbarkeit mit Thrombin wiederzugeben.

Daß unsere Methoden des Lipoidzusatzes an und für sich geeignet waren, die von anderen Autoren beobachtete Änderung der Pseudoglobulineigenschaften in diejenigen der Euglobuline zu bewirken, zeigte folgender Versuch: Serum wird zur Fällung der Euglobuline möglichst lange gegen destilliertes Wasser dialysiert, sodann werden die Euglobuline abzentrifugiert und nun wieder nach der bereits beschriebenen Methode die Lipoide zugesetzt: Es entstanden Trübungen und Flockungen, die in Säure und Lauge sowie in etwa 1proz. Salzlösungen, löslich waren.

Im folgenden werden nun die Versuche an Fibrinogenlösungen beschrieben.

Versuch 5. Pferdeoxalatplasma wurde zunächst nach Bordet behandelt, und dann daraus das Fibrinogen nach Hammarsten gefällt und einmal umgefällt. Zur Extraktion wurde diese Lösung verwendet, ohne sie vorher zu dialysieren. Sie enthielt 0,85 Proz Eiweiß und war kalziumfest. 0,5 ccm der Lösung gerannen mit 1 ccm Thrombinlösung in etwa 25 Sek. Es folgte nun eine 40stündige Extraktion im Apparat nach Kutscher-Steudel, wonach die Lösung nicht mehr mit Thrombin gerann. Dabei ist der Eiweißgehalt nahezu der gleiche geblieben. In dieser Lösung wurde das Verhalten gegenüber gesättigter NaCl-Lösung und 96proz. Alkohol im Vergleich mit der Original-Fibrinogenlösung untersucht. Es zeigte sich, daß die letztere zur Fällung 0,4 ccm gesättigte NaCl-Lösung für 1 ccm, die extrahierte dagegen 1,8 bis 2 ccm brauchte und ebenso die Originallösung nur 0,9 ccm Alkohol zur Fällung, die extrahierte dagegen 1,4 ccm. Der Hitzekoagulationspunkt war von 54° bei der Originallösung auf 57° bei der extrahierten Lösung gestiegen. Dagegen war die Verdaubarkeit durch Trypsin und Pepsinsalzsäure bei der Extraktion erhalten geblieben.

Die beiden folgenden Versuche wurden angesetzt, um festzustellen, ob die Abnahme des Fibrinogengehaltes bei der Extraktion beschleunigt ist nach Ansäuern auf $p_H = 6$. Es handelt sich hier um eine Nacharbeitung der Versuche von Theorell, d. h. um die Klärung der Frage, ob der Cholesteringehalt des Fibrinogens für diese charakteristischen Eigenschaften bestimmend ist.

Versuch 6. Aus Hammelplasma wurde einmal nach vorangegangener Behandlung mit tertiärem Kalziumphosphat, einmal ohne derartige Vorbehandlung, Fibrinogen durch einmalige Fällung nach Hammarsten dargestellt und die Lösung durch Dialyse auf 0,9 Proz. NaCl-Gehalt gebracht. Die Extraktion mit Diäthyläther auf der Schüttelmaschine führten wir in einem Ansatz bei normalem p_H = etwa 7 und in einem zweiten nach vorherigem Ansäuern auf p_H = etwa 5,8 aus. Die einzelnen Ansätze verhielten sich folgendermaßen: Nach 4stündiger Extraktion gab die Fibrinogenlösung aus nicht nach Bordet vorbehandeltem Plasma, die nicht angesäuert worden war, keine Gerinnung mehr mit Thrombin. Dagegen erzeugte sie, einer intakten Pferdefibrinogenlösung zugesetzt, in dieser eine Gerinnung, enthielt also aktives Thrombin. Die entstandene Gallerte zeichnete sich durch große Beständigkeit aus, nach 14 Tagen war noch keine Lyse zu beobachten. Nach achtstündiger Extraktion gerinnt die aus Bordet-Plasma dargestellte angesäuerte Fibrinogenlösung nicht mehr mit Thrombin. Auch diese Lösung zeigt jetzt Thrombinwirkung, wenn auch schwächer als die Lösung aus nicht nach Bordet vorbehandeltem Plasma, und die in einer Pferdefibrinogenlösung entstandene Gerinnung erwies sich ebenfalls als sehr beständig gegen Spontanlyse.

Nach 12stündiger Extraktion gerannen die angesäuerte Fibrinogenlösung aus nicht nach Bordet vorbehandeltem Plasma sowie die nicht

angesäuerte Lösung aus nach Bordet vorbehandeltem Plasma immer noch mit Thrombin, wenn auch geschwächt gegenüber den Originallösungen. Die Extraktionen wurden abgebrochen.

Versuch 7. Pferdeoxalatplasma wurde ohne vorangehende Behandlung nach Bordet einmal nach Hammarsten gefällt und nach der Dialyse einmal angesäuert, einmal nicht angesäuert mit Petroläther auf der Schüttelnaschine extrahiert. Nach 15 Stunden gerann die nicht angesäuerte Lösung nicht mehr mit Thrombin, während das bei der angesäuerten erst nach 35stündiger Extraktion der Fall war. Beide Lösungen wirkten zwar fibrinolytisch, nicht aber fibrinogenolytisch. Die Versuche sagen aus, daß das Ansäuern der Lösungen keinen Einfluß auf den Verlauf der Extraktionen ausübt, was nach Theorell gleichbedeutend damit wäre, daß der Cholesteringehalt nicht bestimmend für die charakteristischen Eigenschaften des Fibrinogens ist.

Interessant ist, daß die Fibrinogenlösung aus dem gleichen Plasma, das aber vor der Fällung mit $Ca_3(PO_4)_2$ behandelt worden war, nach 35 Stunden immer noch, und zwar sowohl in angesäuertem wie in nicht angesäuertem Zustand, mit Thrombin gerann. Es scheint, als ob die Vorbehandlung zu einer Verarmung der Fibrinogenlösung und des Plasmas an der Proteinase bzw. ihrer Vorstufe ebenso wie an Prothrombin und Thrombokinase führt. Da die Behandlung nach Bordet sich in gleicher Weise auf die Wirkung des Harnstoffs in Plasma und Fibrinogen auswirkt (Wöhlisch und Jühling), so deuten diese Befunde darauf hin, daß wir es in beiden Fällen mit einem gleichen Effekt zu tun haben. Für diese Annahme ist noch der folgende Versuch beweisend.

Versuch 8. Aus Pferdeplasma wurden nach Behandlung mit tertiärem Kalziumphosphat und ohne derartige Vorbehandlung durch ein- und zweimalige Fällung nach Hammarsten Fibrinogenlösungen dargestellt und mit Petroläther extrahiert. Nach 16 Stunden gerann das zweimal nach Hammarsten, nach 20 Stunden das einmal nach Hammarsten gefällte Fibrinogen aus nicht nach Bordet vorbehandeltem Plasma nicht mehr mit Thrombin, während nach diesen Zeiten die nach Bordet vorbehandelten Lösungen mit Thrombin noch dicke Gallerten gaben. Die Hitzekoagulationspunkte der nicht mehr thrombingerinnbaren Lösungen lagen bei 60 bzw. 56°, und beide Lösungen wirkten sowohl fibrinolytisch wie fibrinogenolytisch.

Endlich beobachteten wir aber auch, daß Lipoidextraktion zu nicht mehr mit Thrombin gerinnenden Fibrinogenlösungen führte, die aber weder fibrinolytisch noch fibrinogenolytisch wirkten und auch kein Thrombin enthielten. Es war dabei zu unterscheiden zwischen solchen Versuchen, bei denen die extrahierten Lösungen noch Eiweiß enthielten und anderen, bei denen die Lösungen nach der Extraktion eiweißfrei waren.

Versuch 9. Eine zweimal nach Hammarsten gefällte Fibrinogenlösung aus nach Bordet vorbehandeltem Pferdeplasma mit einem Eiweißgehalt von 1,2 Proz. und einem Kochsalzgehalt von 1,3 Proz. wurde mit Diäthyläther 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Es entsteht eine über Nacht bestehen bleibende Emulsion, in der sehr viel Fibrinogen enthalten ist. Die Lösung gibt nur noch eine schwache Fällung mit Sulfosalizylsäure und enthält nur mehr 0,15 Proz. Eiweiß; mit Thrombin entsteht aber immer noch ein kleines Gerinnsel.

Versuch 10. Einmal und zweimal nach Hammarsten gefällte Fibrinogenlösung aus einem nicht nach Bordet vorbehandelten Pferdeplasma wurde mit Petroläther auf der Schüttelmaschine extrahiert. Nach 12 Stunden hatte sich in der zweimal nach Hammarsten gefällten Fibrinogenlösung eine dicke Emulsion gebildet; die daraus durch Zentrifugieren abgetrennte wässerige Lösung ist an Eiweiß verarmt, gerinnt nicht mehr mit Thrombin, koaguliert erst bei 85° und zeigt keinerlei lytische Eigenschaften. Die Lösung des nur einmal nach Hammarsten aus dem gleichen Plasma gefällten Fibrinogens gerinnt nach 36 Stunden nur noch schwach mit Thrombin, enthält aber der Sulfosalizylsäureprobe nach auch nur noch wenig Eiweiß. Ab 56° trübt sich die Lösung, bei 72° tritt Flockung ein. Sie zeigt weder fibrinolytische noch fibrinogenolytische Wirkung.

Versuch 11. Eine Rinderfibrinogenlösung, wie in der Methodik beschrieben nach dem Verfahren von Mc Lean dargestellt, wurde 4 Stunden mit Petroläther geschüttelt. Es hatte sich eine dicke Emulsion gebildet, und die wässerige Lösung war eiweißfrei.

Ein zweiter Versuch verlief in genau gleicher Weise, und es scheint uns demnach, als ob besonders reine Lösungen sehr leicht durch Äther denaturiert würden, vielleicht infolge ungünstiger Oberflächenverhältnisse. Sie eignen sich daher nicht für Versuche der Lipoidextraktion.

Daß es nicht immer gelingt, durch Lipoidextraktion fibrinolytische oder fibrinogenolytische Lösungen zu erhalten, stimmt überein mit Befunden anderer Autoren, denen es nicht gelang, die Serumprotease — wie Jobling und Petersen —

durch Behandlung des Serums mit Äther zu „demaskieren" (Kleinmann und Scharr).

Zusammenfassung.

Aus den oben angeführten Versuchen ergibt sich, daß 4—12stündige Extraktion von Plasma mit lipoidlösenden Mitteln die Gerinnbarkeit durch Zusatz von $CaCl_2$ aufhebt, während hierbei die Gerinnbarkeit mit Thrombin erhalten bleibt. Wird nun die Extraktion weiter fortgeführt, so kommt es zunächst zu einer Abnahme der durch Thrombin abgeschiedenen Fibrinmenge, und bei genügend lange Zeit fortgeführter Extraktion ist schließlich auch mit Thrombin keine Gerinnung mehr zu erzielen. Auf diese Weise können auch Fibrinogenlösungen die Fähigkeit, mit Thrombin zu gerinnen, verlieren. Sowohl Plasma wie Fibrinogenlösungen hatten dann aber auch andere für das Fibrinogen charakteristische Eigenschaften verloren: Sie koagulierten nicht mehr bei 54°, sondern nur noch bei höheren Temperaturen. Bei Halbsättigung mit NaCl war keine Fällung mehr zu erzielen, und die zur Denaturierung benötigte Alkoholmenge war für die extrahierte Lösung wesentlich erhöht gegenüber derjenigen für die Originallösungen.

Während es uns in allen Fällen gelang, durch Behandlung mit Rinderhirnlipoiden sowie auch durch Behandlung mit Kohlensäure nach Pekelharing die durch Lipoidextraktion aufgehobene erste Phase der Gerinnung wieder in Gang zu bringen, gelang uns das in keinem Falle — auch nicht bei Zusatz von Lezithin, Cholesterin, extrahierten Plasmalipoiden — für die nach Äther- oder Petroläther-Extraktion nicht mehr zustande kommende Gerinnung mit Thrombin. Dieser letztere Befund wird uns verständlich durch die in unseren Versuchen weiterhin gemachte Feststellung, daß sowohl Plasma wie Fibrinogenlösungen, die durch Lipoidextraktion mit Thrombin ungerinnbar gemacht worden waren, hierbei fibrinolytische und auch fibrinogenolytische Eigenschaften angenommen haben konnten.

Es scheint uns demnach das Verschwinden der charakteristischen Fibrinogeneigenschaften in Plasma und Fibrinogenlösungen durch Lipoidextraktion auf die Wirkung einer Proteinase zurückzuführen zu sein, ebenso wie das bei der Einwirkung des Harnstoffs auf Fibrinogenlösungen Diebold sowie Wöhlisch und Jühling annehmen. Hier wie dort werden wahrscheinlich durch die Behandlung Hemmungskörper der Proteinase beseitigt.

Schrifttum.

W. D. Bancroft und J. E. Rutzler, J. physic. Chem. **35**, 144 (1931).
H. Bennhold und E. Kylin, Die Eiweißkörper des Blutplasmas (Dresden und Leipzig 1938), 253.
M. Bleibtreu, Pflügers Arch. **213**, 642 (1926).
J. Bordet, C. R. Soc. Biol. Paris **83**, 576 (1920).
H. J. Bungenberg de Jong und R. F. Westerkamp, Biochem. Z. **234**, 367 (1931).
A. Butler, H. Blatt und H. Southgate, J. biol. Chemistry **109**, 755 (1935).
E. Chargaff, J. biol. Chemistry **125**, 661 (1938).
H. Chick, Biochemical J. **8**, 404 (1914).
W. Diebold, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **252**, 115 (1938).
A. Fischer und E. Hecht, Biochem. Z. **269**, 115 (1934).
Fuld, Zbl. Physiol. **17**, 529 (1903).
Fuld und K. Spiro, Hofmeister's Beiträge **5**, 171 (1904).
H. Handovsky und R. Wagner, Biochem. Z. **31**, 32 (1911).
S. G. Hedin, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **104**, 11 (1919).
A. Herrmannsdörfer, Biochem. Z. **75**, 1 (1916).
W. H. Howell, Amer. J. Physiol. **31**, 1 (1912).
J. Janicki und D. Assenhajm, Biochem. Z. **291**, 21 (1937).
A. Jarisch, Pflügers Arch. **194**, 337 (1922).
W. J. Jobling und F. W. Petersen (zit. nach H. Kleinmann und G. Scharr), Z. Immun.-forschg **23**, 170 (1915); J. of exper. Med. **21**, 231; **22**, 129, 141 (1915).
H. Kleinmann und G. Scharr, Biochem. Z. **252**, 145 besonders S. 152 (1932).
A. Klezkowski, Biochem. Z. **299**, 311 (1938).
T. Kurosawa, J. Biochemistry **28**, 297 (1938) und Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **111**, 423 (1939).
F. Maltaner, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4019 (1931).
J. M. Mc Lean, J. Hopkins Hosp. Bull. **31**, 453 (1920).
M. Mâcheboeuf, Bull. Soc. Chim. **45**, 662 (1929), zit. nach H. Bennhold und E. Kylin, Die Eiweißkörper des Blutplasmas (Dresden und Leipzig 1938), 138.
P. Morawitz, Hofmeisters Beitr. **4**, 381 (1903); Erg. Physiol. **4**, 307 (1905); Hofmeisters Beitr. **5**, 133 (1904).
Wo. Pauli, Kolloid-Z. **68**, 203 (1934).
E. Rumpf, Biochem. Z. **55**, 101 (1913).
A. Schmidt, Zur Blutlehre (Leipzig 1892).
S. P. L. Soerensen, Kolloid-Z. **53**, 102, 170, 306 (1930).
H. Theorell, Biochem. Z. **223**, 1 (1930).
N. Troensegaard und B. Koudahl, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **153**, 111 (1926); **157**, 62 (1926).
Th. Wagner-Jauregg und H. Arnold, Biochem. Z. **299**, 274 (1938).
St. Went und Fr. Faragó, Biochem. Z. **230**, 238 (1931).
E. Wöhlisch und A. Kiesgen, Biochem. Z. **285**, 200 (1936).
E. Wöhlisch und L. Jühling. Biochem. Z. **298**, 312 (1938).
H. Wu, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32**, 97 (1934) und Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **86**, 93 (1935).
E. Zak, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **70**, 27 (1912); **74**, 1 (1913); **97**, 499 (1923).
E. Zunz und J. la Barre, Arch. internat. Physiol. **18**, 116 (1921); C. R. Soc. Biol. **85**, 1103 (1921).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Sedimentvolumina von polydispersen Kaolinpulvern in Elektrolytlösungen, II.

Von G. G. Kandilarow (Sofia, Bulgarien).[1])

(Eingegangen am 15. März 1940)

Die folgende Arbeit ist eine Fortsetzung der kürzlich[2]) veröffentlichten Studien über Sedimentvolumina von polydispersen Kaolin-, Quarz- und Bodenpulvern in Elektrolytlösungen, I.

Bisher habe ich die Einwirkung der ein- und zweiwertigen Kationen und Anionen, sowie die der $AlCl_3$-Lösungen auf das Sedimentvolumen des Kaolins und des Quarzes erforscht. Es wurden solche Bestimmungen auch bei Bodenproben ausgeführt.

Um den Einfluß der dreiwertigen Anionen auf das Sedimentvolumen des Kaolins festzustellen, wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt, und zwar in Lösung von sekundären und tertiären Natriumphosphaten[3]). Hierbei wurde als Kaolinpräparat China-Clay (Kaolin geschlämmt) von der Firma Gehe & Co. A.G., Dresden, benützt.

1. Kaolin-Suspensionen in Na_2HPO_4-Lösungen.

Das Kaolinpulver wurde zuerst im Thermostaten 8 Stunden lang bei einer Temperatur von ca. 110° C getrocknet und durch Auflösen von reinem $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$[3]) eine sehr schwach alkalisch reagierende Lösung des Salzes von 200 Millimol/Liter bereitet. Durch entsprechende Verdünnung derselben wurde eine Reihe von Lösungen in Konzentrationen von 5, 10, 20, 30, 50 und 100 Millimol/Liter hergestellt. Die Sedimentation dauerte 24 Stunden bei 25° C.

Die in Tabelle I eingetragenen Ergebnisse der vier Versuchsreihen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein.

Die entsprechende C-SV.-Kurve (Konzentration/Sedimentvolumen-Kurve) des Kaolins in Fig. 1b hat anfangs zwei kleine Maxima, die an diejenigen der von mir bereits beobachteten NaCl-Kurve erinnern [Fig. 1a][4]). Bei weiterer Konzentrationszunahme der Na_2HPO_4-Lösung

Tabelle I. Kaolin-Na_2HPO_4.

2,500 g Kaolinpulver (Gehe), 8 Stunden lang bei 110° C getrocknet, in 10 ccm Na_2HPO_4-Lösung suspendiert. Sedimentationsdauer 24 Stunden bei 25° C.

Nr.	Konzentrat. der Lösung ausgedrückt in Millimol/Liter	Sedimentvolumina					
		1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe	Größte Differenz	Durchschnitt
1	0–(Wasser)	(5)	—	(5)	(4,9)	—	(5)
2	5	4,8	—	4,78	4,80	0,02	**4,79**
3	10	4,78	4,9	4,92	4,84	0,14	**4,86**
4	20	—	4,8	4,83	4,80	0,03	**4,81**
5	30	—	4,87	4,79	4,73	0,14	**4,79**
6	50	—	4,95	4,85	4,90	0,10	**4,90**
7	100	4,76	4,75	4,75	4,87	0,12	**4,78**
8	200	—	4,78	4,60	4,70	0,18	**4,69**

nimmt das Sedimentvolumen viel weniger ab, als dies bei den NaCl- und Na_2SO_4-Lösungen der Fall ist, und zwar derart, daß der allgemeine Gang der Kurve eine mehr zur Waagerechten gerichtete Tendenz zeigt. Im Vergleiche zu den entsprechenden NaCl- und Na_2SO_4-Kurven ist die C-SV.-Kurve des Na_2HPO_4 nach unten und etwas nach links verschoben.

Hierzu sei aber bemerkt, daß das Sedimentvolumen des Kaolins unter anderem auch auf den Einfluß des zweiwertigen HPO_4''-Anions zurückgeführt werden könnte, da das sekundäre Natriumphosphat zuerst in der Weise:

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + HPO_4''$$

dissoziiert.

2. Kaolin-Suspensionen in Na_3PO_4-Lösungen.

Das Kaolinpulver wurde auch hier acht Stunden bei 104° C getrocknet. Durch entsprechendes Verdünnen einer erstmaligen, gesättigten Na_3PO_4-Lösung[5]) von etwa 333 Millimol/Liter wurden Lösungen mit Konzentrationen von 10, 20, 30, 50, 100 und 200 Millimol/Liter hergestellt.

Auch nach 24 Stunden war die Sedimentation in der Na_3PO_4-Lösung von 10 Millimol/Liter

[1]) Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) G. G. Kandilarow, Kolloid-Z. **90**, 320 (1940).

[3]) „Natriumphosphat für Enzymstudien nach Sörensen" (Kahlbaum).

[4]) Vgl. auch Kolloid-Z. **90**, 320 (1940).

[5]) Das Präparat von E. Merck.

immer noch nicht vollkommen, und zwar derart, daß kaum eine Beobachtung der Sedimentoberfläche möglich war[6]). Dagegen wurde die überstehende Flüssigkeit bei größerer Salzkonzentration klar und die Oberfläche des Sediments scharf genug abgetrennt, so daß eine Ablesung nunmehr möglich war.

Tabelle II. Kaolin-Na_3PO_4.

2,500 g Kaolinpulver (Gehe), 8 Stunden lang bei 104° C getrocknet, in 10 ccm Na_3PO_4-Lösung suspendiert. Sedimentationsdauer 24 Stunden bei 25° C.

Nr.	Konzentration der Lösung, ausgedrückt in Millimol/Liter	Sedimentvolumina			
		1. Reihe	2. Reihe	Größte Differenz	Durchschnitt
1	0—(Wasser)	(4,90)	—	—	(4,90)
2	10	(4,30)	(4,30)	0,—	(4,30)
3	20	4,40	4,42	0,02	4,41
4	30	4,34	4,30	0,04	4,32
5	50	4,25	4,31	0,06	4,28
6	100	4,40	4,38	0,02	4,39
7	200	4,90	5,20	0,30	5,05
8	333	5,15	5,30	0,15	5,22

In der Tabelle II sind die Daten von zwei Versuchsreihen eingetragen. Auch hier stimmen die Zahlen sehr gut überein.

Aus Fig. 1b ersieht man, daß die ganze C-SV.-Kurve des Kaolins in der Na_3PO_4-Lösung noch tiefer nach unten verschoben ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die zweiwertigen HPO_4''-Anionen in der Na_2HPO_4-Lösung einen überwiegenden Einfluß ausüben, im Gegensatz zu den dreiwertigen PO_4'''-Anionen, die dafür in den Lösungen der tertiären Salze eine etwas größere Rolle spielen könnten. Mit anderen Worten, die Lösungen der tertiären Salze enthalten auch dreiwertige Anionen, während die Wirkung der sekundären Salze hauptsächlich auf die zweiwertigen Anionen zurückzuführen ist.

In den verdünnteren Lösungen ergibt die C-SV.-Kurve des Kaolins ein breites Minimum. Bei weiterer Konzentrationszunahme der stark alkalisch reagierenden Na_3PO_4-Lösungen aber steigt das Sedimentvolumen sehr stark und sehr steil an.

Der linke Schenkel dieser Kurve erinnert an den der entsprechenden NaCl-, Na_2SO_4- oder Na_2HPO_4-Kurven, während der rechte Schenkel, anstatt nach unten, steil nach oben verläuft in der Weise, daß der allgemeine Gang der punktierten Natriumhydroxyd-C-SV.-Kurve der Fig. 1b fast parallel geht. Dafür sind die OH'-Anionen der stark alkalisch reagierenden Na_3PO_4-Lösungen verantwortlich.

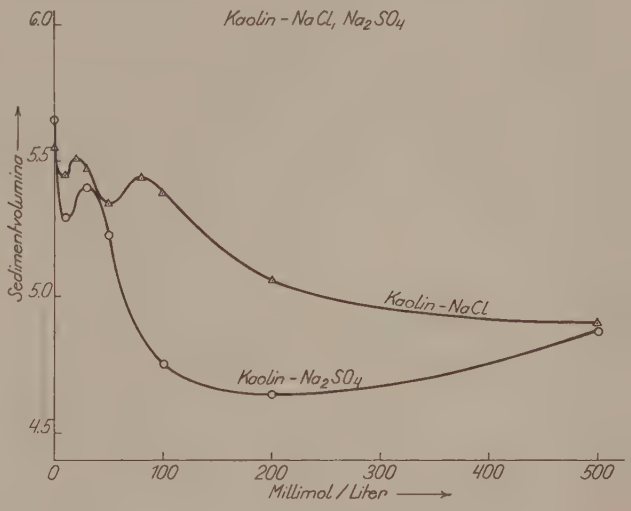


Fig. 1a

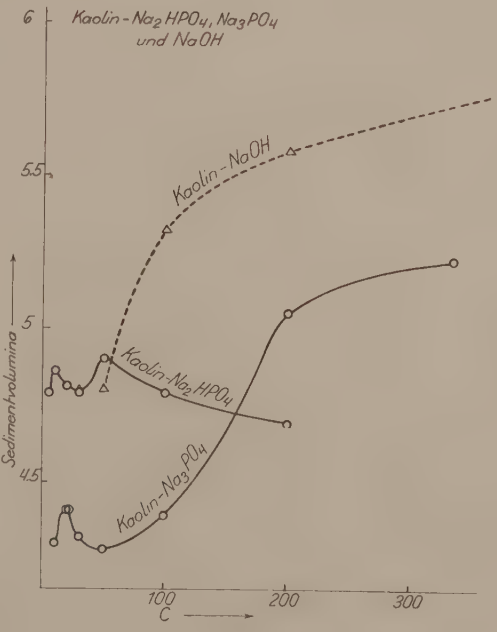


Fig. 1b

[6]) Dies könnte auf die aufladende Wirkung der vorhandenen Anionen auf die Kaolinsuspension zurückgeführt werden.

Übrigens ist der allgemeine Gang des Sedimentvolumens des Kaolins in alkalisch reagierenden Lösungen von Na_3PO_4 vollkommen entgegengesetzt zu denjenigen, die in den sauer reagierenden $AlCl_3$-Lösungen[7]) beobachtet wurden (vgl. mit Fig. 3b). Dies würde auf die entgegengesetzt geladenen dreiwertigen $Al^{\cdots}$- und $PO_4^{\prime\prime\prime}$-Ionen sowie auf die Anwesenheit der $H^{\cdot}$- bzw. $OH^{\prime}$-Ionen zurückzuführen sein.

Kaolin-Suspensionen in NaOH- und HCl-Lösungen.

Bei der Beobachtung des Einflusses der dreiwertigen $Al^{\cdots}$-Kationen und $PO_4^{\prime\prime\prime}$-Anionen auf das Sedimentvolumen des Kaolins wurden stark hydrolysierbare Salze ($AlCl_3$ und Na_3PO_4) gewählt. Offenbar stellen die beobachteten Sedimentvolumina in diesen Fällen eine additive Erscheinung verschiedenartiger Einflüsse dar, und zwar bei den sauer reagierenden $AlCl_3$-Lösungen zumindest den Effekt der Aluminium-, Chlor- und anwesenden Wasserstoff-Ionen, dagegen bei den stark alkalischen Na_3PO_4-Lösungen die Wirkung von Phosphat-, Natrium- und Hydroxyl-Ionen.

Aus diesem Grunde erschien es zweckmäßig, zwei Versuchsreihen durchzuführen, um den Einfluß der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen auf das Sedimentvolumen des Kaolins festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde mit Kaolinsuspensionen[8]) in ganz reinen Lösungen von NaOH bzw. HCl gearbeitet.

Kaolin-Suspensionen in NaOH-Lösungen.

Von einer genau 10/1 n (molekularen) Ausgangs-NaOH-Lösung[9]) wurden eine Serie von Lösungen mit Konzentrationen: 0,5, 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 und 5000 Millimol/Liter hergestellt. Die Suspendierung geschah in den ersten zwei Reihen mit Hilfe eines Glasstabes, in den weiteren zwei Serien dagegen mit Hilfe eines Aluminiumdrahtes.

Nach 24stündigem Stehen bei einer Temperatur von 25° C war die Sedimentation bei der verdünnteren NaOH-Lösung (0,5, 1, 5, 10, 20 Millimol/Liter) nicht vollständig, und es war auch hier (wie bei der Na_3PO_4-Lösung) kaum möglich, die Sedimentoberfläche zu beobachten. Wahrscheinlich üben in diesem Falle die negativen $OH^{\prime}$-Ionen eine aufladende Wirkung auf die Kaolinsuspension aus, wodurch dieselbe stabilisiert wird. Bei höheren Konzentrationen aber war die überstehende Flüssigkeit klar, und das Sedimentvolumen ließ sich leicht beobachten.

Die Werte der Sedimentvolumina des mit dem Glasstabe und Aluminiumdrahte in den NaOH-Lösungen suspendierten Kaolins sind separat in den Tabellen III und IV angegeben.

Tabelle III. Kaolin-NaOH.

2,500 g Kaolinpulver mit Glasstab in 10 ccm NaOH-Lösung suspendiert. Dauer der Sedimentierung 24 Stunden bei 25° C.

Nr.	Konzentration der Lösung ausgedrückt in Millimol/Liter	Sedimentvolumina			
		1. Reihe	2. Reihe	Größte Differenz	Durchschnitt
1	30	4,81	4,80	0,01	4,80
2	50	4,80	4,80	0	4,80
3	100	5,32	—	—	5,32
4	200	5,60	5,56	0,04	5,58
5	500	5,84	5,88	0,04	5,86
6	1000	6,02	6,00 \ 5,90 /	0,12	5,97
7	2000	6,60	6,20	0,40	6,40
8	5000	6,78	6,70	0,08	6,74
9	10000	8,00	8,10	0,10	8,05

Tabelle IV. Kaolin-NaOH.

2,500 g Kaolin (Gehe) mit Aluminiumdraht in 10 ccm NaOH-Lösung suspendiert. Dauer der Sedimentation 24 Stunden bei 25° C.

Nr.	Konzentration der Lösung ausgedrückt in Millimol/Liter	Sedimentvolumina			
		1. Reihe	2. Reihe	Größte Differenz	Durchschnitt
1	30	4,60	4,68	0,08	4,64
2	50	4,90	4,78	0,12	4,84
3	200	5,80	5,60	0,20	5,70
4	400	6,80	6,50	0,30	6,65
5	500	6,66	6,80	0,14	6,73
6	1000	6,75	6,60	0,15	6,68
7	2000	7,10	7,20	0,10	7,15

Aus den in beiden Tabellen angegebenen Daten und den C-SV.- und Log C-SV.-Kurven der Fig. 2 und 3a ersieht man, daß das Sedimentvolumen des Kaolins stark zunimmt. Es wird sogar mit der Zunahme der NaOH-Konzentration zum Schlusse fast verdoppelt.

[7]) Loc. cit.

[8]) China-Clay, Kaolin (geschlämmt) von Gehe & Co. A.G.-Dresden.

[9]) Aus Natriumhydroxyd, reinst (aus Natrium), E. Merck.

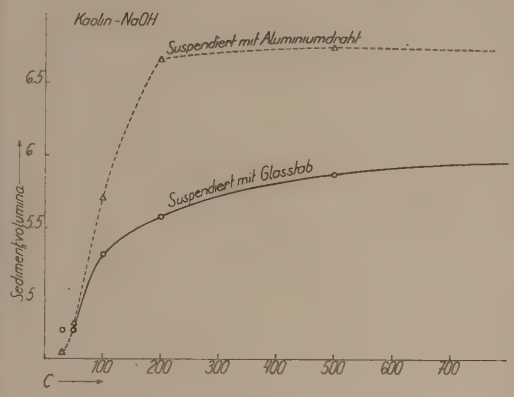


Fig. 2

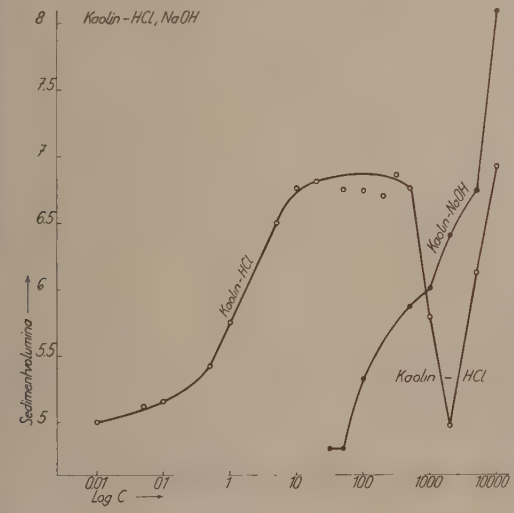


Fig. 3a

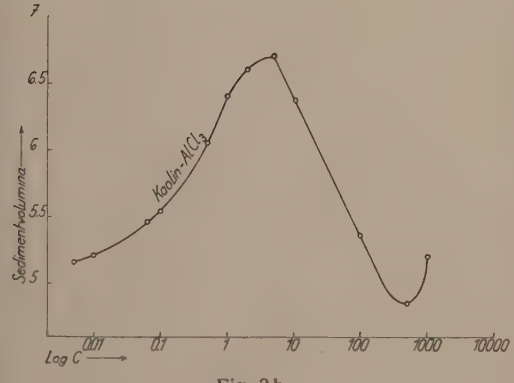


Fig. 3b

Dabei ist die C-SV.-Kurve des mit dem Aluminiumdrahte suspendierten Kaolinpulvers etwas nach oben verschoben, was auf das Auftreten, wenn auch nur in Spuren, von Aluminium-Ionen zurückzuführen sein wird.

Hierbei ist noch zu bemerken, daß mit steigender Konzentration gleichzeitig auch die Viskosität der NaOH-Lösung beträchtlich zunimmt, wodurch die Sedimentationsgeschwindigkeit in der konzentrierten Lösung etwas kleiner wird.

Dies ist vielleicht noch ein Grund für die außerordentliche Zunahme des Sedimentvolumens des Kaolins in den konzentriertesten NaOH-Lösungen. Zufolge der großen Viskosität der NaOH-Lösung war die Suspendierung in 5000 und 10000 Millimol/Liter etwas erschwert und dauerte deshalb etwas länger — etwa 2 Minuten — anstatt $1^1/_2$ Minuten.

Das Sedimentvolumen des Kaolins erfährt also in den NaOH-Lösungen eine viel größere Zunahme als dies in Lösungen von neutralen Salzen der Fall ist..

Bei meiner früheren Arbeit über das Sedimentvolumen des Kaolins wurde bei den einwertigen Na-Kationen [Fig. 1a][10]) ein ganz anderer Verlauf der C-SV.-Kurve beobachtet. Demnach ist der außerordentlich steile Anstieg des Sedimentvolumens des Kaolins in den NaOH-Lösungen nur auf die OH'-Anionen zurückzuführen.

Dies zeigt aber weiter, daß der starke Anstieg des rechten Schenkels der C-SV.-Kurve des Kaolins in den stark hydrolysierten Na_3PO_4-Lösungen in gleicher Weise durch die anwesenden OH'-Anionen verursacht sein kann.

Kaolin-Suspensionen in HCl-Lösungen.

Auch hier wurde dasselbe Kaolinpräparat von der Firma Gehe & Co. angewandt. In den ersten zwei Serien wurde das Kaolin etwa 24 Stunden, in der dritten und vierten Serie ein paar Tage und in den letzten drei Reihen etwa 4 Stunden lang bei ca. 105° C getrocknet.

Mit ganz reiner konzentrierter Salzsäure[11]) wurden Lösungen mit Konzentrationen von 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 5000 und 10000 Millimol/Liter hergestellt.

[10]) Loc. cit.

[11]) Für Analyse, mit Analysenattest von Dr. Th. Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz.

Tabelle V. Kaolin-HCl.

2,500 g Kaolinpulver suspendiert in 10 ccm HCl-Lösung. Sedimentationsdauer 24 Stunden bei 25° C.

Nr.	Konzentration der Lösung ausgedrückt in Millimol/Liter	Sedimentvolumina								
		1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe	5. Reihe	6. Reihe	7. Reihe	Größte Differenz	Durchschnitt
1	0,01	—	—	—	—	—	5,—	4,98	0,02	4,99
2	0,05	5,20	—	—	—	—	5,06	5,10	0,14	5,12
3	0,1	5,12	5,28	5,06	—	—	5,17	5,10	0,22	5,15
4	0,5	5,31	5,56	5,38	—	5,42	—	—	0,25	5,42
5	1	5,65	5,85	5,65	—	5,84	—	—	0,20	5,75
6	5	6,45	6,90	6,15	—	—	—	—	0,75	6,50
7	10	6,75	7,05	6,85	6,80	6,35	—	—	0,70	6,76
8	20	7,00	6,75	6,70	—	—	—	—	0,30	6,82
9	50	6,60	6,90	6,80	6,60	6,85	—	—	0,30	6,75
10	100	6,75	6,80	6,66	6,65	6,85	—	—	0,20	6,74
11	200	6,74	6,80	6,45	6,58	6,90	—	—	0,45	6,69
12	300	6,45	—	6,90	7,00	7,10	—	—	0,65	6,86
13	500	6,70	6,90	6,90	6,60	6,55	6,90	6,80	0,35	6,76
14	1000	5,50	6,05	—	5,70	—	5,60	6,10	0,60	5,79
15	2000	5,05	4,95	4,90	4,88	5,05	—	—	0,17	4,97
16	5000	—	—	6,05	6,22	—	6,20	6,00	0,22	6,12
17	10000	—	—	6,80	6,74	7,00	6,90	7,00	0,26	6,89

Aus den Daten der Tabelle V und der entsprechenden Kurve in Fig. 3a, b geht hervor, daß auch hier, wie bei den $AlCl_3$-Lösungen, das Sedimentvolumen des Kaolins bei Zunahme der Säurekonzentration große Änderungen zeigt. Bei kleineren Konzentrationen an Salzsäure zeigt das Sedimentvolumen fast denselben Verlauf wie bei den entsprechenden Konzentrationen der $AlCl_3$-Lösungen. Von 0,01 bis etwa 10 Millimol/Liter macht sich ein starker Aufstieg bemerkbar. Hier erhöht sich der Sedimentvolumenwert von 5 auf 7, d. h. er wächst um etwa 40 Proz. Gleichzeitig ändert sich auch die Beschaffenheit des Sediments, und zwar derart, daß seine anfangs dichtere Struktur von feinen Teilchen, die in gleichmäßiger Verteilung eine glatte Oberfläche bilden, mit der Zunahme des Sedimentvolumens immer mehr aufgelockert wird und infolgedessen eine ungleichmäßige Oberschicht erscheint. Nimmt man an, daß das Haftvermögen entsprechend groß geworden ist, so kann man, wenn man von den chemischen Kräften absieht, weiter als eine Erklärungsmöglichkeit annehmen, daß diese aufgelockerte Struktur auf eine gleichzeitige Adlineation, Adpunktion und starke Adsorption der Flüssigkeit zurückzuführen ist.

Diese Erscheinung, wie es auch bei den $AlCl_3$-Lösungen der Fall war, verursacht die Schwankungen bei den wiedergegebenen Werten des Sedimentvolumens, da sie unter anderem das genaue Ablesen behindert. Da aber das Sedimentvolumen hierbei ein ungewöhnlich großes und stark ausgeprägtes Maximum zeigt, kann man die mittleren Werte ohne weiteres benützen. Dieses Maximum entspricht demselben bei den sauer reagierenden $AlCl_3$-Lösungen (vgl. Fig. 3a und 3b).

Bei den HCl-Lösungen bleibt das Sedimentvolumen des Kaolins bei den Konzentrationen zwischen 10 und 500 Millimol/Liter auf einem verhältnismäßig beständigen Niveau; dabei wird auch die aufgelockerte und zusammengeballte Struktur des Sediments beibehalten. Zwischen 500 und 2000 Millimol/Liter tritt eine starke Abnahme des Sedimentvolumens bis zu einem sehr tiefen Minimum ein, gleichzeitig wird das Sediment dichter und zeigt eine glatte Oberfläche. Am Schlusse, zwischen 2000—10000 Millimol/Liter, folgt ein sehr steiler Aufstieg, bei dem das Kaolin, trotz seines großen Sedimentvolumens, seine glatte Oberfläche behält.

Die obenstehende Flüssigkeit wird in konzentrierten HCl-Lösungen gelblich. Dies wird auf Umtauschreaktionen zurückzuführen sein.

Das Sedimentvolumen des Kaolins erleidet also auch in Salzsäurelösungen (wie es auch bei der Natriumhydroxydlösung der Fall war) viel stärkere Änderungen als in den Lösungen von neutralen Salzen zu beobachten ist.

Beim Vergleich der HCl- und $AlCl_3$-LogC-SV.-Kurven der Fig. 3a und 3b sieht man, daß das

in den $AlCl_3$-Lösungen beobachtete, stark ausgeprägte Maximum des Sedimentvolumens des Kaolins wahrscheinlich mit demselben bei den HCl-Lösungen (etwa durch bei Hydrolyse des Salzes erscheinende Wasserstoff-Ionen) in Zusammenhang gebracht werden kann.

Weiter ist noch zu bemerken, daß der letzte Schenkel der LogC-SV.-Kurve des Kaolins bei den konzentrierten HCl-Lösungen (und zwar bei den Konzentrationen von 2000—10000 Millimol/Liter) parallel verläuft zu dem linken Schenkel derselben Natriumhydroxydkurve bei Anwendung des Aluminiumdrahtes (und zwar bei verdünnten, 50—200 Millimol NaOH/Liter enthaltenden Lösungen).

Zusammenfassung.

1. Beim Vergleich des allgemeinen Verlaufes des Sedimentvolumens des Kaolins in Lösungen von Natriumsalzen (und zwar NaCl, Na_2SO_4, Na_2HPO_4 und Na_3PO_4, Fig. 1a und b), die ein-, zwei- und dreiwertige Anionen enthalten, ist festzustellen, daß:

a) die C-SV.-Kurven anfangs gewöhnlich kleine Maxima bilden;

b) bei weiterer Konzentrationszunahme der ein- und zweiwertigen Cl'- und SO''_4-Anionen das Sedimentvolumen des Kaolins bis zu einem breiten Maximum stark abnimmt und daß danach ein weiterer Anstieg zu beobachten ist. Die Natriumsulfat-C-SV.-Kurve ist etwas nach unten und nach links verschoben (Fig. 1a);

c) in den entsprechenden schwach alkalisch reagierenden Na_2HPO_4-Lösungen nimmt das Sedimentvolumen viel schwächer ab, während

d) in stark alkalischen Na_3PO_4-Lösungen die C-SV.-Kurve nach unten verschoben ist und ihr rechter Schenkel einen sehr steilen Aufstieg zeigt, der mit der entsprechenden steilen Zunahme der Natriumhydroxyd-C-SV.-Kurve in Zusammenhang steht (Fig. 1b).

2. Die größten Änderungen des Kaolin-Sedimentvolumens wurden bei Lösungen von HCl und NaOH (bzw. bei stark sauer oder alkalisch reagierenden Salzen) beobachtet (Fig. 2 und 3). So z. B. nahm das Sedimentvolumen des Kaolins bei den Konzentrationen von 10 bis 500 Millimol/Liter der Salzsäurelösungen um etwa 40 Proz. zu, indem seine Struktur aufgelockert wurde, während das Sedimentvolumen des Kaolins bei NaOH-Lösungen sich fast verdoppelte. Diese Änderungen sind in erster Linie auf die Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen zurückzuführen.

3. Der ähnliche Verlauf des Sedimentvolumens des Kaolins in stark hydrolysierten $AlCl_3$-Lösungen nebst demselben bei kleineren Konzentrationen der HCl-Lösungen (Fig. 3a und 3b), sowie die gleiche Richtung der Natriumhydroxyd-C-SV.-Kurve mit dem rechten Schenkel der entsprechenden bei den Na_3PO_4-Lösungen (Fig. 1b) zeigen, daß die beobachteten Sedimentvolumina wenigstens in diesen Gebieten additive Werte darstellen. Dabei resultiert das Sedimentvolumen bei den sauer reagierenden $AlCl_3$-Lösungen mindestens aus dem gleichzeitigen Einfluß der Al'''-, Cl'- und H'-Ionen und bei den stark alkalisch reagierenden Na_3PO_4-Lösungen aus der gleichzeitigen Wirkung der Na'-, HPO_4''-, PO_4'''- und OH'-Ionen.

Außerdem verläuft der allgemeine Gang des Sedimentvolumens des Kaolins bei den stark alkalisch reagierenden Na_3PO_4-Lösungen vollkommen entgegengesetzt demjenigen bei den sauer reagierenden $AlCl_3$-Lösungen.

Auch hier bilden die entgegengesetzt elektrisch geladenen, dreiwertigen Al'''- bzw. HPO_4''-, PO_4'''-Ionen und die infolge der Hydrolyse anwesenden H'- bzw. OH'-Ionen die Ursache für diese Erscheinung.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Department of Animal and Plant Pathology, The Rockefeller Institute for Medical Research, Princeton (New Jersey, USA).

Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus.

Von Max A. Lauffer und W. M. Stanley.[1])

(Eingegangen am 6. Januar 1940)

Nachdem Beijerinck (7) bereits die Entdeckung Iwanowski's (21) aus dem Jahre 1892 bestätigt hatte, daß nämlich der Saft von mosaikkranken Tabakpflanzen auch dann noch infektiös blieb, wenn dieser ein Chamberland-Filter passiert hatte, erkannte er (1898), daß das virulente Agens etwas anderes darstellte als die gewöhnlichen Bakterien und bezeichnete es als ein „Contagium vivum fluidum", also als eine lebendige, ansteckende Flüssigkeit. Damit war das weite Gebiet der Virusforschung erschlossen. Seit dieser Zeit sind zahlreiche Viruskrankheiten bekannt geworden. Eine der sehr mannigfaltigen Ideen, die sich allmählich im Laufe der Jahre entwickelten, war die, daß die für diese Erkrankungen verantwortlichen Agentien keine Flüssigkeiten, sondern diskrete Teilchen darstellten, die im allgemeinen unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen und zum größten Teil aus Proteinsubstanzen bestehen. Diese Anschauung wurde schließlich im Jahre 1935 durch einen Beweis gestützt, als es gelang, aus dem Saft mosaikkranker Tabakpflanzen mit Hilfe chemischer Fällungsreaktionen ein kristallisiertes Nukleoprotein zu isolieren, welches alle Eigenschaften des Tabakmosaikvirus besaß (49). Es erwies sich, daß dieser Stoff eine ungewöhnlich hohe Sedimentationsgeschwindigkeit aufwies (13), und es wurde auf Grund dieser Eigenschaften eine Methode zur Isolierung und Reinigung mittels hochtouriger Zentrifugen entwickelt (62). Dieses letztere Mittel erwies sich ganz besonders brauchbar zur Isolierung von Viren, die für die energischere chemische Behandlung zu instabil sind. Durch die eine oder andere dieser beiden Arbeitsweisen gelang es, die Vira folgender Krankheiten und gewisse Bakteriophagen in Form von Stoffen mit hohem Molekulargewicht zu isolieren, die größtenteils aus Protein bestehen und in einzelnen Fällen in kristallinem Zustande erhalten wurden (51): Tabakmosaik, Aukubamosaik, „enation mosaic" (Erreger Nikotianavirus 1 A), Tabakringflecken (Erreger Nikotianavirus 12), latente Kartoffelmosaik (Erreger X-virus oder Solanumvirus 1), „severe etch", Gurkenmosaik 3 und 4, Tomaten „bushy stunt" (Erreger Lykopersikumvirus 4), Tabaknekrose, Alfalfamosaik, Geflügeltumor I, Maul- und Klauenseuche, Shope'sches Papillom, Pferdeencephalomyelitis und Vaccinia.

Durch die Entdeckung Allards (1) im Jahre 1916, daß das Tabakmosaikvirus zwar durch ein Berkefeld-Filter hindurchläuft, aber durch die poröse Zelle eines Atmometers nach Livingstone zurückgehalten wird, wurde augenscheinlich, daß dieses Virus aus Teilchen besteht, deren Dimensionen in das kolloide Gebiet fallen. Die folgenden Messungen des Tabakmosaikvirus in ungereinigten und halbgereinigten Präparaten mittels Filtration, Sedimentation und Diffusion bestätigten diese Schlußfolgerung vollkommen. Als man fand, daß virushaltiger Tabakpflanzensaft Strömungsdoppelbrechung zeigt, zog man den Schluß, daß entweder die Teilchen des Virus oder eines Stoffes, der regelmäßig zusammen mit diesem auftritt, stäbchenförmige Körperchen sein müßten (55). Anschließende Untersuchungen haben gezeigt, daß mehrere andere, aber keinesfalls alle anderen Vira ebenfalls Stäbchenform besitzen (3, 4, 33, 53). Die Deutung der Eigenschaften kolloider Systeme mit extrem anisometrischen Teilchen ist nun direkt eine Herausforderung für den Kolloidforscher. In diesem zusammenfassenden Bericht, wie auch in einem früheren (34), der eine ziemlich vollständige Bibliographie der früher erschienenen auf dieses Gebiet bezüglichen Arbeiten enthält, haben die Verfasser den Versuch gemacht, kritisch auszuwählen und zu einer einheitlichen Deutung der Kolloideigenschaften des anisometrischen Tabakmosaikvirus zu kommen. Die gelegentliche Bezeichnung der Virusteilchen als Moleküle hat eine gewisse Berechtigung, denn die Aktivität eines Virus erscheint stets gebunden an die Anwesenheit des charakteristischen Nukleoproteins. Dieses stellt deshalb wahrscheinlich die kleinste Einheit dar, die die typischen Eigenschaften dieses Virus trägt. Dabei muß man sich aber vor Augen halten, daß das Virus solche Eigenschaften wie die Fähigkeit zu wachsen und zu mutieren besitzt und daß es somit auch als Organismus betrachtet werden kann. Das reichliche Beweismaterial, aus welchem hervorgeht, daß die Virusaktivität eine spezifische Eigenschaft des ungewöhnlichen Nukleoproteins ist, welches aus mosaikkranken Pflanzen isoliert werden kann, und endlich die Frage, ob dieser Stoff seiner Natur nach als Molekül oder Lebewesen angesehen werden muß, ist bereits an anderem Orte (52) betrachtet worden und wird in dem vorliegenden Sammelreferat nicht diskutiert werden. Zahlreiche biologische, biochemische und kolloidchemische Eigenschaften des Virus sind bereits von Lynen in einer früheren Nummer dieser Zeitschrift (37) beschrieben worden.

Eines der hervorstechendsten physikalischen Charakteristika des Virus ist die starke Doppelbrechung, die es beim Fließen zeigt (Fig. 1). Die Erscheinung wurde erstmalig von Takahashi und Rawlin's (55) am Safte mosaikkranker Tabakpflanzen beobachtet und ist seither in zahlreichen Laboratorien (2, 5, 22, 28, 29, 33, 38, 45, 56) untersucht worden, seitdem die Isolierung des Virus in Form eines Nukleoproteins gelungen ist. Die Strömungsdoppelbrechung könnte zurückgeführt werden auf eine Orientierung stäbchenförmiger Teilchen, auf die Orientierung scheibenförmiger Partikeln oder den photoelastischen Effekt. Takahashi und Rawlins (55) schalteten die zweite Möglichkeit dadurch aus, daß sie mittels der von Freundlich (17) beschriebenen Methode zeigen konnten, daß die optische Achse des gesamten aus einer Kapillare ausfließenden Virusstroms in der Strömungsrichtung liegt. Die dritte Möglichkeit konnten die Verfasser selbst (33) ausschließen, als ihnen der Nachweis gelang, daß die

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

Doppelbrechung in einem Virusstrom noch eine beträchtliche Zeit nach Aufhören der Spannungen andauert, die infolge des Fließens auftreten (siehe Fig. 1).

Fig. 1. Doppelbrechender Strom einer Tabakmosaikviruslösung, durch gekreuzte Polaroidplatten photographiert. Diese sind so angeordnet, daß die Schwingungsebene einer jeden Platte mit der Fließrichtung einen Winkel von 45° bildet. [Aus Lauffer und Stanley (33)].

Nach der Theorie von Wiener (59) konnte diese Strömungsdoppelbrechung verursacht sein durch eine Orientierung entweder von anisotropen Stäbchen (Eigendoppelbrechung) oder von isotropen Stäbchen, deren Brechungsindex von dem des Dispersionsmittels abweicht (Formdoppelbrechung). Eigendoppelbrechung kann positiv oder negativ sein, Formdoppelbrechung von Stäbchen muß immer positiv sein. Die Strömungsdoppelbrechung von Tabakmosaikvirus ist nun positiv, und es zeigte sich, daß sie ziemlich auf Null fiel, wenn der Brechungsindex des Lösungsmittels sich dem des Virus näherte (Fig. 2). Das deutet darauf hin, daß es sich dabei größtenteils um Formdoppelbrechung handelt (29).

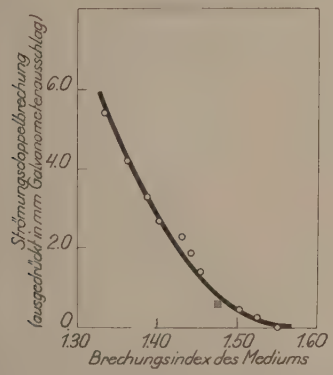


Fig. 2. Die Beziehung zwischen Strömungsdoppelbrechung von Tabakmosaikvirus und Brechungsindex des Lösungsmittels. [Aus Lauffer (29)].

Diese Schlußfolgerung steht durchaus im Einklang mit der Beobachtung, daß getrocknete Virusfilme sehr viel geringere Doppelbrechung aufweisen als feuchte Filme (5). Die Strömungsdoppelbrechung von Viruslösungen nimmt zu, wenn man sich dem isoelektrischen Punkt — gleichgültig von welcher Seite her — nähert (28, 38). Man nimmt an, daß dies durch eine lineare Aggregation der Virusteilchen zustandekommt.

Der elektro-optische Kerr-Effekt des Tabakmosaikvirus und zwei anderer Vira ist erst neuerdings im Laboratorium des Verf. untersucht worden; dabei stellte sich heraus, daß in einem Wechselfeld von 60 Perioden die elektrische Doppelbrechung bei schwachen elektrischen Feldern zunächst negativ ist, aber für stärkere Felder positiv wird (Fig. 3) (30).

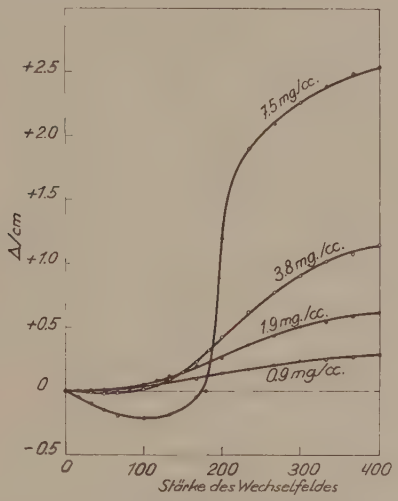


Fig. 3. Die Doppelbrechung, als Verschiebung in Wellenlängen/cm, von verschieden konzentriertem Tabakmosaikvirus bei p_H 6,4, als Funktion der Stärke eines Wechselfeldes von 60 Perioden aufgetragen. [Aus Lauffer (30).]

Weiter wurde gefunden, daß der Umkehrpunkt zwischen positiver und negativer Doppelbrechung sich mit der Konzentration des Virus, seinem Alter und der Wasserstoffionenkonzentration ändert. Im allgemeinen waren Veränderungen der Viruslösungen, die eine Zunahme der Attraktionskräfte zwischen den Teilchen verursachten, begleitet von einem negativen Effekt, während der Inversionspunkt zu höheren Feldstärken wanderte. Dieser Effekt ist augenscheinlich identisch mit dem elektro-optischen Verhalten von Bentonitsolen (39, 42). Die positive Doppelbrechung wird wahrscheinlich durch eine Orientierung der Virusteilchen parallel zu dem elektrischen Feld hervorgerufen. Nach Müller und Sakmann ist der negative Effekt in Bentonitsolen die Folge einer anisotropen Verteilung der Partikeln, die durch den Einfluß des elektrischen Feldes auf die gegenseitige Einwirkung zwischen Partikeln oder Mizellen zustande kommt (40).

Bawden und andere (2, 5) konnten beobachten, daß in ziemlich konzentrierten Lösungen von Tabakmosaikvirus sich eine flüssige kristalline Phase in Form von Mikrotaktoiden abscheidet und sich am Boden der Lösungen absetzt. Dieses Verhalten entspricht demjenigen der von Zocher und Jacobsohn (63) beschriebenen Vanadinpentoxydsole.

Best (10) hat gefunden, daß das Konzentrationsgebiet des Virus, in dem die flüssige kristalline und die isotrope Phase nebeneinander existieren können, von der Elektrolytkonzentration abhängt. In Systemen vom p_H 7 können bei 30° C die beiden Phasen bei Viruskonzentrationen von 1,4 bis 2,2 Proz. ohne Elektrolytzusatz gleichzeitig auftreten, in Natriumchloridlösungen dagegen, die stärker sind als 0,005 molar, liegt dieses Gebiet zwischen 1,8 und 2,9 Proz. Die durch Ultrazentrifugieren von Viruslösungen erhaltenen Sedimente stellen ebenfalls kristalline Flüssigkeiten dar (29). Augenscheinlich ist dieses flüssig kristalline Material mosaikartig aus kleinen Volumina zusammengesetzt, in deren jedem die sämtlichen Virusteilchen parallel zueinander angeordnet sind (2, 32). Best fand außerdem, daß sich das Virus aus 0,4 molaren Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ bei einem p_H von 5 in Form von langen, sehr dünnen Fasern mit positiver Doppelbrechung abscheidet (10). Langmuir (26) und Levine (35) haben den Versuch unternommen, diese Kräfte zu erklären, die die Abscheidung dieser kristallinen flüssigen Phase bewirken, die Kräfte, die auch für das unerwartete elektro-optische Verhalten des Virus verantwortlich scheinen und außerdem, wie später klar werden wird, auch einige der anomalen Viskositätseffekte verursachen. Es konnte gezeigt werden, daß sich aus der Debye-Hückel'schen Theorie ergibt, daß der reine Effekt der Ladungen kolloider Teilchen — im Zusammenhang mit den notwendigerweise anwesenden Gegenionen betrachtet — eine Anziehungskraft darstellt, ausgenommen der Fall, wenn die Partikeln sehr nahe beieinander stehen. Eine solche Kraft könnte, im Gegensatz zu den van der Waals'schen Kräften, über ziemlich große Abstände hinweg wirksam sein und somit zur Erklärung der eben beschriebenen Erscheinungen herangezogen werden.

Alle bisher betrachteten Eigenschaften ergeben sich als selbstverständliche Folge der anisometrischen Natur der Virusteilchen. Wie bereits dargelegt wurde, ist die Strömungsdoppelbrechung der Vira mehr ein Charakteristikum für stäbchenförmige als für scheibchenförmige Partikeln. Wie später gezeigt werden wird, unterstützen auch die Röntgen-Beugungsbilder der stäbchenförmigen Viruskristalle die Erklärung, daß die Virusteilchen selbst Stäbchenform besitzen (8, 9), und schließlich, als letzter Beweis, zeigt die direkte Photographie mit dem Elektronenmikroskop, daß die Teilchen stäbchenförmig sind (23, 46). Andere Eigenschaften der Viruslösungen, die auf deren Stäbchengestalt beruhen, sind der charakteristische Schliereneffekt (49), der auftritt, wenn derartige Lösungen umgerührt werden, und die teilweise Depolarisation von Licht, welches von den Lösungen gestreut wird (29).

Eriksson-Quensel und Svedberg (13) führten elektrophoretische Messungen an auf chemischem Wege isoliertem Tabakmosaikvirus mit Hilfe der Apparatur nach Tiselius aus. Obwohl das Material, mit dem sie arbeiteten, in bezug auf die Sedimentationsgeschwindigkeit heterogen war, erwies es sich doch als homogen im Hinblick auf die elektrophoretische Beweglichkeit. Material, welches mit Hilfe der Ultrazentrifuge isoliert wurde und in dieser homogen erschien, zeigt sich auch elektrochemisch als homogen (31). Das Protein in Azetatpuffern der Ionenstärke 0,02 zeigte einen isoelektrischen Punkt beim p_H 3,49 und eine elektrophoretische Beweglichkeits/p_H-Kurve mit einer Neigung von $1{,}23 \cdot 10^{-4}$ cm/sec/Volt/cm/p_H-Einheit (13). Vorläufige Resultate deuten darauf hin, daß mittels Ultrazentrifuge gereinigtes, an Kollodiumteilchen adsorbiertes Protein in einem Azetatpuffer von der Ionenstärke 0,02 bei Anwendung der mikroelektrophoretischen Methode die gleiche Beweglichkeit/p_H-Kurve ergibt, wie sie das Protein selbst nach der Methode von Tiselius liefert (31).

Sreenivasaya und Pirie (48) finden, daß sich das Tabakmosaikvirus unter der Einwirkung von 0,5proz. oder noch stärkeren Natriumdodezylsulfat-Lösungen vom p_H 8 rasch in Bruchstücke niederen Molekulargewichts aufspalten läßt, die auch in Schwerefeldern von 17000 *g* nicht sedimentieren. Damit geht ein vollkommener Verlust der Viruswirksamkeit, der serologischen Spezifität, der Strömungsdoppelbrechung und Freiwerden von Nukleinsäure Hand in Hand. Frampton und Saum (16) berichten, daß Lösen des Virus in 0,1 m Phosphatpuffer mit 6 m Harnstoff die Diffusionskonstante des Proteins um das Hundertfache steigert, ohne daß in der Virusaktivität eine merkliche Änderung auftritt. Diese Reaktion in Harnstofflösung wurde durch Stanley und Lauffer (54) genauer untersucht. Diese stellten fest, daß das Virus in Protein von niederem Molekulargewicht aufgespaltem wurde, das frei war von Nukleinsäuren, unlöslich in Wasser und verdünnten Salzlösungen, weder Strömungsdoppelbrechung noch Virusaktivität zeigte und sich vom aktiven Virus durch Ultrazentrifugation trennen ließ (Fig. 4). Weiter

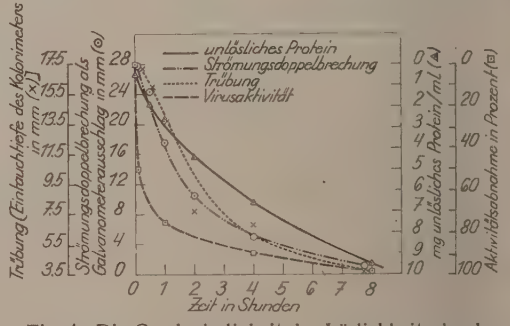


Fig. 4. Die Geschwindigkeit der Löslichkeitsabnahme in verdünnter Pufferlösung, die Abnahme der Strömungsdoppelbrechung, der Trübung und der Ansteckungsfähigkeit von Tabakmosaikvirus in 6 m Harnstofflösung, die mit 0,1 m Phosphat auf p_H 7 gebracht ist. [Ergebnisse von Stanley und Lauffer (54).]

zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Virus in 6 m Harnstofflösung ganz ungeheuerlich von der Art und Konzentration der anwesenden Elektrolyten und der Wasserstoffionen abhängt. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion erwies sich als negativ zwischen 0 und 25° C, als positiv zwischen 25 und 40° C — ein Hinweis darauf, daß die Reaktion als eine ihrer Stufen einen Adsorptionsvorgang enthalten muß.

Die Denaturierung des gereinigten Virus durch Einwirkung von Hitze ist von Lauffer und Price untersucht worden (32). Dabei wurde gefunden, daß dieser Vorgang in einem Temperaturgebiet zwischen 67 und 76° C in einem 0,1 m Phosphatpuffer beim p_H 7,05 als Reaktion erster Ordnung verläuft. Trotz-

dem läßt sich die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit verdoppeln, wenn die ursprüngliche Viruskonzentration von etwa 6 mg/ccm auf ca. 3 mg/ccm verringert, die Elektrolyt- und Wasserstoffionen-Konzentration dabei aber nicht verändert wird. Wird die Azidität von 7,05 auf 5,77 erhöht, dann sinkt die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit um das 3500-fache des Ausgangswertes. Die Ergebnisse stimmen für das untersuchte Temperaturgebiet in befriedigender Weise mit den Forderungen der Gleichung von Arrhenius überein; die molare Aktivierungsenergie wurde zu 153000 Kalorien berechnet.

Zahlreiche Versuche sind unternommen worden, die Größe der Teilchen des Tabakmosaikvirus zu messen. Bechhold und Schlesinger waren die ersten (6), die die Sedimentationsgeschwindigkeit des Virus im Pflanzensafte beobachteten. Ihre Resultate, die sich auf Messungen der Virusaktivität stützen, stimmen ausgezeichnet mit den Ergebnissen überein, die später von Eriksson-Quensel und Svedberg (13) und von Wyckoff (60, 62) mit gereinigtem Protein erhalten wurden. Diese Forscher fanden, daß das auf chemischem Wege isolierte und gereinigte Protein durchaus heterodispers ist, während das durch Differentialzentrifugierung gewonnene Material eine einzige scharfe Grenze in der Ultrazentrifuge mit einer Sedimentationskonstanten $S_{20} = 174 \cdot 10^{-13}$ cm/sec/Dyn/g ergibt (Fig. 5). Wegen des extrem anisometrischen Charakters der Virusteilchen stellen sich der Deutung dieser Sedimentationsergebnisse zahlreiche Schwierigkeiten entgegen, von denen die bedeutendsten in den folgenden Abschnitten betrachtet werden sollen.

Fig. 5. Oben: Sedimentationsaufnahmen von Tabakmosaikvirus, das mittels Ultrazentrifuge isoliert wurde und eine einzige scharfe, der Homogenität entsprechende Grenze zeigt. Unten: Sedimentationsaufnahme einer mittels Ultrazentrifuge isolierten Probe, die mit Elektrolyten in Berührung gekommen ist und zwei scharfe Grenzen zeigt, die auf die Anwesenheit von zwei Molekularspezies hindeuten. [Aus Lauffer und Stanley (34).]

Die Gültigkeit der im Stokes'schen Gesetz begründeten Annahme, daß die sedimentierenden Virusteilchen voneinander unabhängig sein sollen, ist vor allem von Frampton (14, 16) diskutiert worden. Die spontane Bildung flüssiger kristalliner Virusschichten (5) muß auf Attraktionskräfte zurückgehen, die in mäßig konzentrierten Lösungen zwischen den Teilchen wirksam sind. Die Viskositätsdaten von Stanley (50) und Lauffer (28) zeigen, daß man in Viruslösungen von etwa 1 Proz. oder vielleicht noch etwas darunter auf eine gegenseitige Einwirkung der Teilchen stößt. Die Diffusionsergebnisse von Neurath und Saum (41) würden darauf hindeuten, daß eine solche gegenseitige Beeinflussung in Lösungen mit einem Gehalt über 0,5 Proz. vorliegt. Die Untersuchungen von Frampton und Saum (16), die die Viskosität des Virus bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten maßen, zeigen, daß man selbst in sehr verdünnten Lösungen auf Viskositätsanomalien trifft (Fig. 6). Diese Resultate

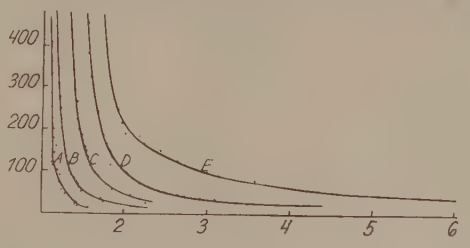


Fig. 6. Die scheinbare relative Viskosität von Tabakmosaikvirus-Lösungen (Abszisse), aufgetragen als Funktion des Druckgradienten in einem Kapillarviskosimeter in Dyn/ccm (Ordinate). Kurve A stammt von einer 0,05proz. Lösung; die anderen Konzentrationen waren: Kurve B 0,10 Proz.; Kurve C 0,20 Proz.; Kurve D 0,30 Proz.; Kurve E 0,43 Proz. [Aus Frampton (14).]

haben Frampton zu dem Schlusse gebracht, daß auch sehr verdünnte Lösungen des Virus der fundamentalen Annahme Stokes' nicht gehorchen, und er ist zu der Ansicht gekommen, daß die Sedimentation des Virus als Kompressionsvorgang eines elastischen Systems zu behandeln sei. Nun, es gibt demgegenüber verschiedene Tatsachen, die diese allgemeine Anschauung nicht stützen, die sich aber mit einer weniger extremen Anschauung vereinen lassen. Bilder, die vermittels des Elektronenmikroskops erhalten wurden, zeigen das Virus in verdünnten Lösungen in Form diskreter stäbchenförmiger Teilchen (23). Viskositätsmessungen zeigen mit einem hohen Grad von Genauigkeit, daß die Viskositätsinkremente von Viruslösungen bei Konzentrationen, die sich von 0,01 bis zu 0,1 Proz. oder mehr erstrecken, der Konzentration direkt proportional gehen, wie das auch der Fall sein muß, wenn zwischen den Teilchen keine Attraktionskräfte wirksam sind (Fig. 7) (28). Die Strömungsdoppelbrechung des Virus geht selbst bei sehr niederen Schergeschwindigkeiten für Konzentrationen bis zu 0,5 Proz. nahezu ganz genau der Viruskonzentration proportional (Fig. 8) (22, 38, 45). Diese Bedingung muß erfüllt sein, wenn die Doppelbrechung auf der Orientierung isolierter stäbchenförmiger Partikeln beruht, und es ist unwahrscheinlich, daß sie erfüllt sein sollte, wenn die Teilchen nicht im wesentlichen isoliert wären (22). Die Versuche von Neurath und Saum (41) zeigen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methode die gleiche Diffusionskonstante für Viruslösungen von Konzentrationen von 0,2 und 0,5 Proz., wenn sie auch bei höheren Konzentrationen verzögerte Diffusion ergeben. Frühere Ergebnisse — obwohl weniger genau als die späteren — (62) zeigten keinen wesentlichen Unterschied zwischen den Sedimentationsgeschwindigkeiten chemisch gereinigten Virus in 0,05- und 0,25proz. Lösungen. Das elektro-optische Verhalten des Virus bekräftigt die Schlußfolgerung, daß die zwischen den Virusteilchen tätigen Attraktionskräfte rasch verschwinden, sobald

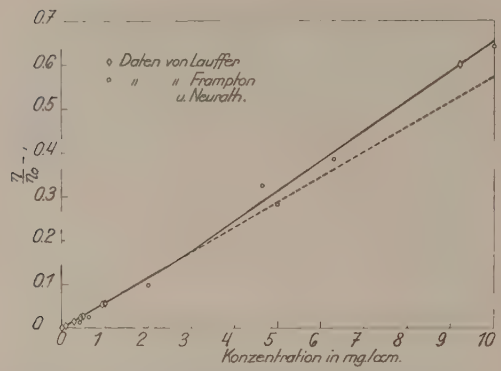


Fig. 7. Die Beziehung zwischen Konzentration an Tabakmosaikvirus und spezifischer Viskosität, gemessen im Ostwald-Viskosimeter. [Aus Daten von Frampton und Neurath und von Lauffer (15 und 28).]

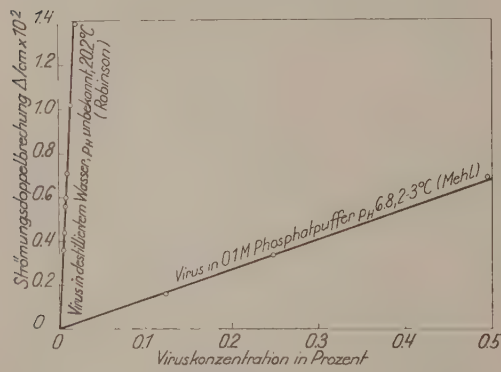


Fig. 8. Die Beziehung zwischen Viruskonzentration und Strömungsdoppelbrechung, ausgedrückt in Verschiebung in Wellenlängen/cm, in Geschwindigkeitsgradienten von 3,7 sec^{-1}. [Die obere Kurve ist das Ergebnis von Daten Robinsons (45) für Virus in destilliertem Wasser bei 20,3° C. Die untere Kurve ist aus Daten Mehls (38) zusammengestellt, für Virus in 0,1 m Phosphat, p_H 6,8 bei 2° C.]

so niedrige Konzentrationen wie wenige Zehntel eines Prozents erreicht werden (30) (Fig. 3). Schließlich konnte Robinson (45) durch gleichzeitiges Messen von Strömungsdoppelbrechung, durchschnittlicher Orientierung der Teilchen und Fließwiderstand die Viskositätsanomalien stark verdünnter Tabakmosaikvirus-Lösungen in zufriedenstellender Weise dergestalt deuten, daß er sie der Änderung in der mittleren Orientierung gegenseitig unabhängiger stäbchenförmiger Teilchen zuschrieb, die durch Änderung des Geschwindigkeitsgradienten des Fließvorganges bewirkt wird (Fig. 9). Eine Viskositätsanomalie, die infolge dieser Ursache auftritt, läßt sich nur schwierig mit den gewöhnlichen Methoden von solchen unterscheiden, die auf gegenseitige Einwirkung der Teilchen aufeinander zurückzuführen sind. Die Beobachtung, daß der Grad der Anomalie des Virus abnimmt,

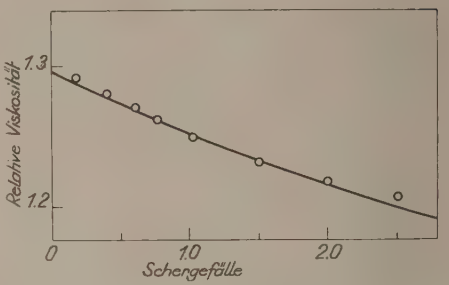


Fig. 9. Die relative Viskosität einer 0,02proz. Lösung von Tabakmosaikvirus bei 14,4° C, aufgetragen als Funktion der Schergeschwindigkeit. Die Punkte sind experimentell gefunden. Die Kurve ist berechnet aus Messungen der Doppelbrechung und des Isoklinenwinkels mit Hilfe einer Gleichung, die diese Größe zur relativen Viskosität in Beziehung setzt; sie ist abgeleitet unter der Annahme, daß die stäbchenförmigen Teilchen sich nicht gegenseitig beeinflussen. [Aus Daten von Robinson (45).]

wenn das Material in Glyzin-(„glycine") und Harnstofflösungen aufgelöst wird, ist so gedeutet worden, daß die Anomalie, wenigstens zum größten Teil, der Einwirkung der Partikeln untereinander zugeschrieben wird (14). Allerdings konnten die Verff. (54) die Feststellung, daß das Virus in Harnstofflösungen nur langsam altert, nicht bestätigen. Sie fanden im Gegenteil an Hand von chemischen, optischen und Virulenzbeobachtungen, daß in starken, mit 0,1-molarem Phosphatpuffer auf einem p_H 7 gehaltenen Harnstofflösungen die Denaturierung des Virus sehr rasch verläuft (Fig. 4). Im Hinblick auf alle diese Tatsachen glauben die Verff., daß zwar fraglos in Lösungen von so hoher Konzentration, wie etwa 1 Proz., mit einer gegenseitigen Einwirkung der Teilchen aufeinander zu rechnen ist, daß aber anderseits in Lösungen, deren Gehalt unter einigen Zehnteln eines Prozents liegt, die Anziehungskräfte zwischen Teilchen von nicht aggregierten Präparaten beim p_H 6 bis 7 vernachlässigt werden können. Soweit die verschiedenen physikalischen Messungen, auf Grund derer die Molekulargewichte des Virus berechnet wurden, an hinreichend verdünnten Lösungen vorgenommen wurden, werden sich wahrscheinlich bei der Auswertung der physikalischen Daten zur Ermittlung der Teilchengröße kaum ernsthafte Fehler auf die gegenseitige Einwirkung der Partikeln aufeinander zurückführen lassen.

Eine Schwierigkeit bei der Deutung der Sedimentationsdaten asymmetrischer Vira liegt noch darin, daß sich der Reibungskoeffizient stäbchenförmiger Partikeln sehr stark von dem kugelförmiger unterscheidet. Es erwies sich, daß die übliche Methode, mit der man sonst dieser Schwierigkeiten Herr wird, nämlich die Messung von Sedimentationsgleichgewichten, infolge technischer Schwierigkeiten keine befriedigenden Resultate liefert (13). Aus dem Verhältnis von Teilchenlänge zu Dicke ist es möglich, mittels einer von Gans (18), Herzog und Mitarbeitern (20) und Perrin (43) vorgeschlagenen Gleichung, einen gemeinhin als Dissymmetriekonstante bekannten Faktor zu berechnen, der die Abweichung des Reibungskoeffizienten stäbchenförmiger Partikeln von dem Wert korrigieren soll, den die gewöhnliche Form des Stokes-

schen Gesetzes ergibt. Viele Versuche sind unternommen worden, eine Beziehung zu finden zwischen der Viskosität von Lösungen mit anisometrischen Teilchen und den relativen Dimensionen dieser Teilchen. Polson (44) hat gezeigt, daß eine empirische Gleichung, die nur wenig von der rein theoretischen Kuhn's abweicht, in der Anwendung auf eine sehr große Zahl von Proteinen Werte für das Verhältnis von Teilchenlänge zu Dicke ergibt, die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Werten stehen, die nach einer unabhängigen Methode erhalten wurden. Lauffer (28) wie auch Frampton und Neurath (15) benützen die Gleichung von Kuhn (25) und Guth (19), um aus Daten, die sie mittels Ostwald-Viskosimeter erhalten haben, das Verhältnis von Länge zu Dicke der Virusteilchen zu etwa 35:1 abzuschätzen. Mit Hilfe der weiter oben angegebenen Methode wurde dann die Dissymmetriekonstante berechnet und aus dieser, Wyckoff's (60) Sedimentationsdaten und einem spezifischen Partialvolumen von 0,73 das Molekulargewicht zu etwa $43 \cdot 10^6$ geschätzt, was einem Teilchen von 430 mμ Länge und 12,3 mμ Durchmesser entspricht (28). Es wurde schon angedeutet, daß bei dieser Methode gewisse Annahmen gemacht werden mußten. Dazu gehört die Notwendigkeit, die Hydratation und den Elektroviskositätseffekt zu vernachlässigen und die stäbchenförmigen Teilchen in der Strömung als regellos verteilt anzunehmen. Experimentell konnte gezeigt werden, daß der Elektroviskositätseffekt einige Bedeutung besaß, und weiter wurde festgestellt, daß in einem Kapillarviskosimeter ein ziemlicher Grad von Teilchenorientierung zu erwarten sein sollte. Anderseits wurde auch darauf hingewiesen, daß diese beiden Fehler die Tendenz haben, einander wenigstens zum Teil aufzuheben. Robinson (45) hat mit Nachdruck auf die Wichtigkeit der Orientierung stäbchenförmiger Partikeln im Hinblick auf ihren Beitrag zur Viskosität ihrer Lösungen hingewiesen und eine Methode angegeben, um gleichzeitig die Strömungsdoppelbrechung, die mittlere Orientierung der Teilchen (Isoklinenwinkel) und die Viskosität einer Lösung mit asymmetrischen Partikeln bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten zu bestimmen. Mit Hilfe einer von ihm abgeleiteten Näherungsgleichung, die alle diese Faktoren enthält, schätzt er die relativen Teilchendimensionen zu etwa 80:1. Diese Arbeitsvorschrift hat sich zwar sehr nützlich gezeigt zur Aufklärung der Natur der Viskositätsanomalien, die sehr verdünnte Lösungen des Tabakmosaikvirus zeigen, aber der Wert für die relativen Abmessungen der Virusteilchen steht in schlechterer Übereinstimmung mit den Werten, die durch unabhängige Methoden abgeleitet wurden, als diejenigen, die durch die weniger elegante Methode erhalten wurden, die mit der Kuhn'schen Gleichung arbeitet. Dies ist vielleicht, wie Robinson meint, teilweise der Aggregation zuzuschreiben, die in den von ihm untersuchten Viruspräparaten auftritt.

Wenn man annimmt, daß die Reibungskoeffizienten bei Sedimentation und Diffusion die gleichen sind, dann ist es möglich, aus Sedimentations- und Diffusionsdaten für Teilchen von jeder Gestalt die Größe zu berechnen. Neurath und Saum (41), die nach der Lamm'schen Methode arbeiteten, haben die Diffusionskonstante des Virus zu ungefähr $3 \cdot 10^{-8}$ cm^2/sec angenommen. Aus diesem Wert und der Wyckoff'schen Sedimentationskonstanten $174 \cdot 10^{-13}$ errechnet sich nach einer Formel von Svedberg das Molekulargewicht zu etwa $60 \cdot 10^6$. Aus den Sedimentations- und Diffusionsdaten läßt sich nun der Svedberg'sche Dissymmetriefaktor ohne weiteres berechnen und aus ihm wieder, mit Hilfe der Gans-Herzog-Perrin'schen Gleichung, kann das Verhältnis der Dimensionen des stäbchenförmigen Partikelchens ermittelt werden. Dieser Wert beträgt für Tabakmosaikvirus 58 und entspricht einem 675 mμ langen und 11,6 mμ dicken Teilchen. Aber selbst, wenn man die augenscheinlich vernünftige Annahme gelten lassen will, daß die Teilchen in den für die Diffusions- und Sedimentationsmessungen verwendeten verdünnten Lösungen im wesentlichen aufeinander keine Einwirkung zeigen, bleibt doch noch eine Einschränkung dieser Methode bestehen. Die Annahme, daß die Reibungswiderstände bei der Diffusion wie bei der Sedimentation die gleichen seien, gilt streng genommen nur dann, wenn die Orientierung der Partikeln in beiden Fällen wirklich regellos ist. Es ist nun durchaus möglich, daß in der Zentrifuge diese regellose Anordnung etwas gestört ist infolge einer Orientierungstendenz, die durch die Ungleichheit des Zentrifugalfeldes verursacht ist und infolge der extremen Größe der Virusteilchen nicht genügend durch die thermische Bewegung derselben kompensiert wird.

Mehl (38) hat die Strömungsdoppelbrechung und die mittlere Orientierung von Tabakmosaikteilchen in einer Apparatur untersucht, die etwas an ein Couette-Viskosimeter erinnert. Nach einer von Boeder (11) angegebenen Methode schätzte er den Rotations-Diffusionskoeffizienten des Virus zu 25 bei 2° C. Indem er diesen Wert in einen von Kuhn ausgearbeiteten Ausdruck einsetzte (25), der den Rotations-Diffusionskoeffizienten zu dem reziproken Werte der dritten Potenz der Stäbchenlänge in Beziehung setzt, erhielt er einen Wert von 610 mμ für die Länge der Virusteilchen.

Filtrationsversuche an Tabakmosaikvirus sind von zahlreichen Forschern vom ersten Auftauchen des Materials an ausgeführt worden. Eine sorgfältige Untersuchung verschiedener Arten von Tabakmosaikvirus und anderer Pflanzenvira, von denen einige symmetrisch gebaut sind, hat Thornberry (57) durchgeführt. Er ging dabei nach der sorgsam standardisierten Methode von Elford (12) vor und fand, daß alle von ihm beobachteten Vira, wenn sie mit Nährbrühe enthaltenden Lösungsmitteln verdünnt wurden, gerade durch Filter mit einer Porenweite von 45 mμ hindurchliefen. Tabakmosaikviren dagegen, welche nach der modifizierten Bleiazetatmethode von Stanley gereinigt worden waren, passierten gerade noch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 34 mμ. Wenn man annimmt, daß stäbchenförmige Teilchen in der Längsrichtung die Poren eines Filters passieren und daß das von Elford (12) für symmetrische Partikeln erhaltene Verhältnis von Porenweite zu Teilchendurchmesser für die Durchmesser der Stäbchen gilt, dann würden diese Ergebnisse darauf hindeuten, daß der Durchmesser in den ungereinigten Tabakmosaikviruspräparaten in ein Gebiet von 15 bis 22 mμ, und der des gereinigten Virus in das von 11 bis 17 mμ fällt. Wie man sieht, stehen diese Abmessungen in völliger Übereinstimmung mit denen, die durch eine Vielheit von anderen Methoden erhalten wurden. Dies trifft zu für alle von Thornberry untersuchten Fälle, symmetrische wie auch asymmetrische Vira einbegriffen. Trotzdem konnten Smith und MacClement (47) diese Ergebnisse nicht bestätigen, denn sie erhielten Filtrationsgrenzen von 180 und 450 mμ für isotrope

und flüssige kristalline Viruslösungen. Dagegen fanden diese Forscher, daß das Tabakmosaikvirus in einem elektrischen Felde noch durch Filter mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 13 mμ hindurchgeht. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Möglichkeit, daß die Virusteilchen sich durch die Filterporen hindurchquetschen, sehr viel größer geworden ist durch eine Orientierung der Partikeln parallel zu den Poren, die durch das elektrische Feld und durch die Tendenz der Teilchen, in einem elektrischen Felde zu wandern, bewirkt wird.

Langmuir und Schaefer (27) fanden, daß sie einen Film von Tabakmosaikvirus an eine Oberfläche adsorbieren konnten, die eine monomolekulare Schicht von Eialbumin enthielt. Mit Hilfe einer Interferenzmethode stellten sie die Dicke des Films zu 12,5 mμ fest. Sie deuteten dies mit dem Auftreten eines Films aus Virusteilchen, der in der Dicke eines Moleküls flach auf der Oberfläche liegt.

Bernal und Fankuchen (8, 9) berichten über Untersuchungen der Röntgenbeugungsbilder, die sie mit verdünnten Lösungen des Tabakmosaikvirus, von flüssig kristallinen Lösungen und von Filmen des Virusproteins erhielten, die sie durch Verdampfen erzeugten und als feuchte und trockene Gele bezeichnen, und schließlich auch von orientierten Viruskristallen. Wyckoff und Corey (61) beobachteten die Beugungsbilder von Kristallen und Sedimenten, die mit Hilfe der Ultrazentrifuge hergestellt worden waren. Die Ergebnisse dieser beiden Laboratorien stimmen mit dem überein, was Bernal und Fankuchen als die intramolekulare Struktur des Materials bezeichnen. Dem stehen allerdings die Resultate von Vinson, McReynolds und Gingrich (58) entgegen, die sich nicht mit jenen in Einklang bringen lassen. Nach Bernal und Fankuchen besitzt die Einheit, die im allgemeinen als Molekül bezeichnet wird, eine innere Struktur von großer Regelmäßigkeit, analog der Struktur kristalliner Proteine. Die Linien, die diese Struktur anzeigen, sind bei dem Protein in allen untersuchten Zuständen gefunden worden, einschließlich der Lösungen, deshalb müssen sie wohl eher dem Molekül als dem Kristall zugeschrieben werden. Ein seitlicher Zwischenraum von 15,2 mμ ist in dem von Bernal und Fankuchen bearbeiteten trockenen Gel beobachtet worden. Dieser Abstand wird in feuchten Gelen und flüssigen kristallinen Lösungen weiter und weiter und verschwindet in gewöhnlichen Lösungen ganz. Er tritt auch als seitlicher Abstand in den orientierten trockenen Kristallen auf. Wahrscheinlich stellt er den geringsten Abstand bei seitlicher Annäherung paralleler stäbchenförmiger Moleküle dar, und gestattet so eine Schätzung des Durchmessers der Stäbchenpartikeln, aus denen die Kristalle und Filme bestehen. Eine analoge Regelmäßigkeit unterhalb 120 mμ ließ sich in anderen Richtungen als rechtwinklig zu der Längsachse der Kristalle nicht feststellen. Demgemäß folgerten Bernal und Fankuchen, daß zwar in den Kristallen stäbchenförmige Moleküle parallel zueinander in hexagonaler Symmetrie (mit Bezug auf den Querschnitt) angeordnet seien, daß aber in Richtung der Längsachse keine intermolekulare Regularität existiert.

Verschiedene Schätzungen der Größe des Tabakmosaikvirus, die auf Grund von Kombinationen der Sedimentations- mit Viskositäts- und Diffusionsdaten und von Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung, Ultrafiltration, Adsorption und Röntgenbilder erhalten wurden, sind soeben beschrieben worden. Die einzelnen Schätzungen der Länge des Teilchens liegen in einem Gebiet von 430 bis 675 mμ, die der Dicke zwischen 11 und 15 mμ. Direkte Angaben über die Teilchengröße konnten neuerdings Kausche, Pfankuch und Ruska (23, 46) mit Hilfe ihres neu entwickelten Elektronenmikroskopes machen. Ihre Bilder zeigen, daß in den durch Trocknen sehr verdünnter Lösungen hergestellten Filmen als häufigste Abmessungen etwa 15 mμ für die Dicke und etwa 330 mμ für die Länge auftreten. Außerdem werden gelegentlich Teilchen von der halben Länge gefunden, deren Bedeutung bis jetzt noch nicht erkannt ist.

Eine ziemliche Verwirrung hat die Tendenz der Partikeln des Tabakmosaikvirus hervorgerufen, Aggregate zu bilden. Die schon lange bekannte Diskrepanz zwischen der Sedimentationsgeschwindigkeit von mehrfach auf chemischem Wege gereinigtem Virus ($S_{20} = 240 \cdot 10^{-13}$) und von ungereinigtem und mittels Ultrazentrifuge gereinigtem Virus ($S_{20} = 174 \cdot 10^{-13}$) läßt erkennen, daß sich das erstere in aggregiertem Zustande befindet (6, 13, 60). Zahlreiche Filtrationsdaten englischer Forscher haben sich auf die Weise erklären lassen, daß sie durch Aggregation infolge chemischer Behandlung zustandegekommen sind. Wie Frampton und Saum (16) berichten, erhielten sie für ein Virus, welches bei seiner Darstellung einer Hitzebehandlung unterworfen war, eine Diffusionskonstante von $4{,}5 \cdot 10^{-9}$. Diese weicht von der von Neurath und Saum (41) zu $3 \cdot 10^{-8}$ gefundenen zumindest zum Teil deswegen ab, weil das ersterwähnte Material nach ihrer Meinung einer Aggregation unterlag.

Bei Arbeiten im Laboratorium der Verfasser hat sich ergeben, daß Viruspräparate, die durch einige Fällungen in der Mengenultrazentrifuge erhalten wurden, in einem Aggregationszustande vorlagen, der dem des Virus in Pflanzensaft sehr ähnlich war, da die beiden gleiche Sedimentationsgeschwindigkeit (6, 60), die gleiche Infektivität und die gleiche Strömungsdoppelbrechung (36) besitzen. Berührung mit Elektrolyten hingegen verursacht die Bildung einer zweiten Komponente, die sich schneller absetzt und die der Bildung linearer Aggregate der Virusteilchen zugeschrieben worden ist (Fig. 5) 28, 60). Die Ergebnisse von Strömungsdoppelbrechungs- und Aktivitätsbeobachtungen zeigen, daß Präzipitation mit $(NH_4)_2SO_4$ und mit Säuren teilweise eine irreversible Aggregation dieses mittels Ultrazentrifuge gereinigten Materials zur Folge hat (36, 38). Auch wiederholtes Ultrazentrifugieren aus destilliertem Wasser kann, weil dadurch eine Verschiebung des p_H gegen den isoelektrischen Punkt des Proteins bewirkt wird, eine Aggregation verursachen, wie aus der Zunahme der Strömungsdoppelbrechung und aus dem Auftreten von Gel-Eigenschaften hervorgeht (31, 36). Endlich zeigen auch die Aufnahmen des Virus mit dem Elektronenmikroskop direkt, daß durch verschiedene Behandlungsweisen sowohl eine lineare als auch eine seitliche Anlagerung bewirkt werden kann (23). Diese Beobachtungen weisen eindringlich darauf hin, daß bei der Präparation von Virus für physiko-chemische Untersuchungen beträchtliche Sorgfalt angewendet werden muß.

Kausche und Ruska (24) haben mit ihrem Elektronenmikroskop die Reaktion zwischen kolloidem Gold und Tabakmosaikvirus beobachtet. Dabei

haben sie gefunden, daß, wenn das Virus und das Gold in neutraler oder nur schwach saurer Lösung gemischt werden, zwischen ihnen — wie aus dem elektronenoptischen Bild hervorgeht — keinerlei Reaktion stattfindet: das Virus schützt das Goldsol nicht vor dem Farbumschlag nach Blau auf Zusatz von Natriumchlorid. Dagegen findet in Lösungen — deren p_H saurer ist als 4,5 und in denen die Goldteilchen ihre starke negative Ladung behalten, die negative Ladung des Virus aber entweder unterdrückt oder durch eine positive ersetzt wird — eine Umsetzung der Goldteilchen mit den Viruspartikeln statt, und es bildet sich ein voluminöser roter Niederschlag. Die Zugabe von Natriumchlorid zu dem Niederschlag verursacht keinen Farbumschlag des Goldes von Rot und Blau. Die Elektronen-Mikrophotogramme zeigen, daß in solchen Systemen die Goldteilchen einzeln an die Virusstäbchen adsorbiert sind und daß die resultierenden Virus - Gold - Komplex - Partikeln sich wechselseitig anziehen, um Aggregate von geringer Dichte zu bilden (Fig. 10). Diese Resultate lassen erkennen, daß die Schutzwirkung des Proteins auf kolloides Gold tatsächlich die Folge einer Umsetzung zwischen dem Gold und den Proteinteilchen ist.

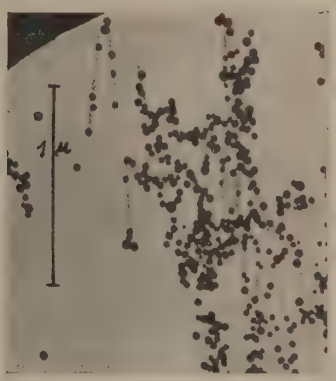


Fig. 10. Mittels Elektronenmikroskops aufgenommenes Bild der Assoziation von Tabakmosaikvirus und Goldteilchen in angesäuerter Lösung. [Aus Kausche und Ruska (24).]

Der vorliegende Bericht kann als Beweis für die Eignung des Tabakmosaikvirus als Hilfsmittel bei der Bearbeitung von Problemen der Kolloidchemie dienen. Es ist bereits gezeigt worden, daß das Virus seinen Wert bewiesen hat bei der Prüfung verschiedener theoretischer Gesichtspunkte der Doppelbrechung in kolloiden Systemen, die durch ein elektrisches Feld, durch Strömen der Flüssigkeit hervorgerufen ist oder auch spontan auftritt. Aus Studien an diesem Material hat sich Klarheit über die Natur der Viskositätsanomalien verdünnter kolloider Lösungen mit stäbchenförmigen Teilchen ergeben. Schließlich hat das Virus noch geholfen zu zeigen, daß die verschiedenen Methoden zur Messung der Dimensionen anisometrischer kolloider Teilchen trotz mancher Beschränkungen im großen und ganzen doch brauchbar sind.

Schrifttum.

1. Allard, J. Agr. Res. **6**, 649 (1916).
2. Bawden und Pirie, Proc. Roy. Soc., Ser. B **123**, 274 (1937).
3. Bawden und Pirie, Brit. J. exp. Pathol. **18**, 275 (1937).
4. Bawden und Pirie, Nature **141**, 513 (1938); Brit. J. exp. Pathol. **19**, 251 (1938).
5. Bawden, Pirie, Bernal und Fankuchen, Nature **138**, 1051 (1936).
6. Bechhold und Schlesinger, Phytopath. Z. **6**, 627 (1933).
7. Beijerinck, Verhandel. Akad. Wetenschappen Amsterdam **6** n. s., 1 (1898).
8. Bernal, Proc. Roy. Soc., Ser. B **125**, 299 (1938).
9. Bernal und Fankuchen, Nature **139**, 923 (1937).
10. Best, Nature **139**, 628; **140**, 547 (1937); J. Australian Inst. Agr. Sci. **5**, 94 (1939).
11. Boeder, Z. Physik **75**, 258 (1932).
12. Elford, Proc. Roy. Soc., Ser. B **112**, 384 (1933).
13. Eriksson-Quensel und Svedberg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1863 (1936).
14. Frampton, Phytopath. **29**, 495 (1939); J. biol. Chemistry **129**, 233 (1939); Science **90**, 305 (1939).
15. Frampton und Neurath, Science **87**, 468 1938).
16. Frampton und Saum, Science **89**, 84 (1939).
17. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry (English Translation of third German edition) (London 1926).
18. Gans, Ann. Physik **86**, 652 (1928).
19. Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936).
20. Herzog, Illig und Kudar, Z. physik. Chem. Abt. A **167**, 329 (1933).
21. Iwanowski, Bull. Akad. Imp. Sci. St. Petersburg, n. s. III, **35**, 67 (1892).
22. Kausche, Guggisberg und Wissler, Naturwiss. **27**, 303 (1939).
23. Kausche, Pfankuch und Ruska, Naturwiss. **27**, 292 (1939).
24. Kausche und Ruska, Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).
25. Kuhn, Kolloid-Z. **62**, 269 (1933).
26. Langmuir, J. Chem. Phys. **6**, 873 (1938).
27. Langmuir und Schaefer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1406 (1937).
28. Lauffer, Science **87**, 469 (1938); J. biol. Chemistry **126**, 443 (1938).
29. Lauffer, J. physic. Chem. **42**, 935 (1938).
30. Lauffer, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2412 (1939).
31. Lauffer, Unveröffentlicht.
32. Lauffer und Price, J. biol. Chemistry **133**, 1 (1940).
33. Lauffer und Stanley, J. biol. Chemistry **123**, 507 (1938).
34. Lauffer und Stanley, Chem. Rev. **24**, 303 (1939).
35. Levine, Proc. Roy. Soc., Ser. A **170**, 145, 165 (1939).
36. Loring, Lauffer und Stanley, Nature **142**, 841 (1938).
37. Lynen, Kolloid-Z. **85**, 222 (1938).
38. Mehl, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. **6**, 218 (1938).
39. Mueller, Phys. Rev. **55**, 508, 792 (1939).
40. Mueller und Sakmann, Phys. Rev. **56**, 615 (1939).

41. Neurath und Saum, J. biol. Chemistry **126**, 435 (1938).
42. Norton, Phys. Rev. **55**, 668 (1939).
43. Perrin, J. Physique Radium **7**, 1 (1936).
44. Polson, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939).
45. Robinson, Proc. Roy. Soc., Ser. A **170**, 519 (1939).
46. Ruska, Borries und Ruska, Arch. ges. Virusforschung **1**, 155 (1939).
47. Smith und Mc Clement, Proc. Roy. Soc., Ser. B **125**, 295 (1938).
48. Sreenivasaya und Pirie, Biochemical J. **32**, 1707 (1938).
49. Stanley, Science **81**, 644 (1935); Phytopath. **26**, 305 (1936).
50. Stanley, J. physic. Chem. **42**, 55 (1938).
51. Stanley, Erg. Physiol. **39**, 294 (1937); Handbuch der Virusforschung, Kapitel 4 (Berlin 1938).
52. Stanley, Physiol. Rev. **19**, 524 (1939).
53. Stanley, J. biol. Chemistry **129**, 405 (1939).
54. Stanley und Lauffer, Science **89**, 345 (1939).
55. Takahashi und Rawlins, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**, 155 (1932); Science **77**, 26, 284 (1933).
56. Takahashi und Rawlins, Science **85**, 103 (1937).
57. Thornberry, Phytopath. **25**, 36, 601, 938 (1935).
58. Vinson, Mc Reynolds und Gingrich, Missouri Agr. exp. Sta. Bull. **297** (1939).
59. Wiener, Abh. math.-physischen Kl. sächs. Akad. Wiss. **32**, 507 (1912).
60. Wyckoff, J. biol. Chemistry **121**, 219; **122**, 239 (1937).
61. Wyckoff und Corey, Science **84**, 513 (1936); J. biol. Chemistry **116**, 51 (1936).
62. Wyckoff, Biscoe und Stanley, J. biol. Chemistry **117**, 57 (1937).
63. Zocher und Jacobsohn, Kolloid-Z. **41**, 220 (1927).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Cupples, H. L.-Washington, D. C., **Eigenschaften wässeriger Lösungen mit Bezug auf Benetzung und Ausbreitung. Mischung von Soda mit n-Capron-, n-Capryl-, n-Caprin-, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäuren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1307, 1939.)

Gegenüber ähnlichen Mischungen mit NaOH bietet der Karbonatzusatz nur besondere Vorteile in Gegenwart von Ölsäure und gewisse Vorteile bei Laurinsäure. Im übrigen sei auf die Kurvenschaubilder im Original verwiesen, welche den Einfluß des Mischungsverhältnisses auf die Oberflächen-, die Grenzflächenspannung und das Ausbreitungsvermögen darstellen. Pr.

Glaser, Ch. J., jr., **Carbon Black Adsorption und seine Wirkung.** (Rubber Age [New York] **46**, 101, 1939.)

Einige technische Arbeiten über dieses Problem werden ausgewertet. 3 Möglichkeiten werden erörtert: Physikalische Adsorption, aktivierte Adsorption und Lösung. Der Verf. entscheidet sich für die Annahme aktivierter Adsorption des Rußes, wobei der Betrag an adsorbiertem Sauerstoff für die Wirkung des Rußes entscheidend ist. Ueberreiter.

Weitz, E., und F. Schmidt-Gießen, Chem. Inst., **Polarisation und Farbänderung bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. II.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 2099, 1939.)

In der ersten Mitteilung (**72**, 1740) war festgestellt worden, daß das an sich unpolare Triphenylchlormethan unter Umständen heteropolar wird. Bei der Adsorption an oberflächenaktive Stoffe tritt die gleiche Farbänderung ein wie bei der Ionisation. Dieses Heteropolarwerden der adsorbierten Moleküle ist zu deuten durch den polaren Bau des Adsorptionsmittels und durch seinen Überschuß an positiver oder negativer Ladung. Durch elektrische Induktion werden die Lösungen des Triphenylmethylrestes und des Chloratoms vollkommen getrennt.

Gleiches gilt vom Triphenylkarbinol, das aus der farblosen Lösung in Benzol auf Kieselgel braungelb, auf Al_2O_3 gelb adsorbiert wird. Nach weiteren Beispielen von Farbigwerden durch polare Adsorption wird auch das Umgekehrte gezeigt: das Farbloswerden einer vorher farbigen Lösung.

Auch eine Reihe von Metallsalzen zeigt bei solchen Adsorptionen Farbänderungen. Das in Äther weinrote Eisen-III-rhodanid wird auf Kieselgel oder Al_2O_3 braungelb, das in Alkohol dunkelbraune Kupfer-II-bromid durch Al_2O_3 (nicht durch Kieselgel) pastellgrün. R. E. Lg.

Hamaker, H. C.-Eindhoven, **Adsorption von Joddämpfen durch Pulver.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 903, 1939.)

De Boer hatte (1938) die Adsorption von Joddämpfen in einem evakuierten System benutzt zur Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften von sublimierten Schichten von CaF_2, $BaCl_2$ usw. Hier wird nach dem Titrationsverfahren die Joddampfadsorption benutzt, um die Veränderung der Teilchengrößen zu bestimmen, welche Pulver von $BaCO_3$ und $SrCO_3$ sowie deren Mischkristalle (die zur Herstellung von oxydbedeckten Kathoden verwendet werden) beim Mahlen erfahren. R. E. Lg.

Hüttig, G. F., und H. Kappel-Prag, Inst. anorg. Chem., **Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat.** (Angew. Chem. **53**, 57, 1940.)

Selbst bei dem feinen Pulver des Calcium carbonicum praecip. pro anal. (Merck) ist hier zwischen Oberfläche und verschiedenen Tiefenschichten zu unterscheiden. In der Oberflächenschicht, in welcher gewissermaßen ein Wärmeüberschuß vorhanden ist, erfolgt die CO_2-Abspaltung nach erster Ordnung. Etwas darunter liegen Kernschichten, die eine langsame Abspaltung nach nullter Ordnung zeigen. Die Vorgänge sind hier abhängig von der pro Zeiteinheit zugeführten Wärmemenge, dagegen kaum von der Wärmeleitfähigkeit und Diffusion. Wahrscheinlich bekommen letztere aber Bedeutung für die tiefstgelegenen Teile. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Evans, U. R.-Cambridge (Engl.), **Das Übertragen dünner Oxydfilme von Metallen auf Zelluloid.** (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 21, 255, 1938.)

Eine Lösung von Nitro- oder Azetylzellulose wird auf dem Oxydfilm auftrocknen gelassen und dann das Metall anodisch entfernt. Der Oxydfilm ist so der mikroskopischen Untersuchung zugänglich. Beim Kratzen kommt es nicht immer zur Entfernung des Oxydfilms, sondern auch zur Einpressung von Oxyd in die Verletzungen des Zelluloids. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Batchelor, H. W.-Wooster, USA., Agric. exp. Stat., **Untersuchungen an Kieselsäure-Gallerten. I.** (J. physic. Chem. **42**, 575, 1938.)

Die Untersuchungen wurden angestellt, um die Herstellung der von M. W. Kühne angegebenen Kieselsäure-Gallerte für bakteriologische Zwecke zu erleichtern.

Ursprünglich alkalische oder neutrale Sole und Gallerten werden mit der Zeit etwas alkalischer. Leicht saure Sole und Gallerten bleiben in dieser Beziehung unverändert. Stärker saure werden noch saurer. Im Gegensatz zu der Angabe von J. H. Hanks (1937) sind die p_H-Verschiebungen nicht bedingt durch den Übergang des Sols in Gel. Denn sie zeigen sich bei Solen, die gar keine Neigung zur Gelbildung haben. R. E. Lg.

Taft, R.-Kansas, Chem. Dep. Univ., **Die elektrische Leitfähigkeit von Solen und Gelen und ihre Beziehungen zum Problem der Gel-Struktur. I.** (J. physic. Chem. **43**, 499, 1939.)

Die Einphasentheorie der Gele (feste Lösung) von Proctor, Katz, Robinson erklärt nicht den Verlust der Beweglichkeit. Der Theorie der zwei flüssigen Phasen von Quincke, Hardy, Wo. Ostwald und Gawett kann man entgegenhalten, daß es bisher nicht gelungen ist, aus einer Emulsion eine Gallerte zu machen. Hatschek hat die Elastizität der Gele dagegen angeführt. Theorie einer festen und einer flüssigen Phase von Frankenheim (1835), Nägeli, Bachmann, Zsigmondy usw. wird auch von Taft angenommen. Nur handele es sich bei der Gelatine nicht um einen diskontinuierlichen Vorgang, wie es die Bradford'sche Kristallisationstheorie verlangen würde. Sowohl die feste wie die flüssige Phase sei in Fadenform vorhanden. Das Verhalten beim Durchgang eines Stromes spricht gegen Bütschli's Honigwabenstruktur. Denn die Leitfähigkeit einer salzhaltigen Gelatine ändert sich fast nicht beim Übergang aus dem Sol- in den Gelzustand. Daß die Leitfähigkeit der Salze durch die Gelatine an sich vermindert wird, läßt sich durch Adsorptionen deuten sowie dadurch, daß der von den Ionen zurückzulegende Weg verlängert wird durch die Umwege um die großen Gelatinemizellen. R. E. Lg.

Miller, M. A.-New Kensington, USA., Aluminium C., **Schätzung der annähernden Teilchengrößen in geschichteten Tonerde-Solen.** (J. physic. Chem. **44**, 631, 1939.)

P. F. Michalev (1937) hatte gefunden, daß gekochtes $Al(OH)_3$-Pulver periodisch sedimentiert, d. h. sich in Bändern absetzt. Nach 4monatlichem und längerem ruhigem Stehen ist dieses auch bei den $Al(OH)_3$-Solen zu beobachten, welche Miller in der Kolloid-Z. **77**, 310, 1936 beschrieben hatte. R. E. Lg.

Hubard, St. S.-New York, **Die Löslichkeit von Kalziumbikarbonat, II.** (J. physic. Chem. **43**, 387, 1940.)

Es läßt sich nur in die echt-, nicht in die kolloidgelöste Form bringen. R. E. Lg.

Déjardin, G., und R. Falgon, **Leuchtende Entladung in einem Gas bei Anwesenheit von Chlornatrium.** (J. Physique Radium [7] **10**, 123, 1939.)

NaCl-Kristalle werden in einer Atmosphäre von N_2 bei 1 mm Druck der Einwirkung einer elektrodenlosen Entladung ausgesetzt. Sie werden blau durch Bildung von kolloidem Na. Gleichzeitig zeigen sich die D-Linien. Das gibt eine Deutung für die Anwesenheit von metallischem Na in den hohen Atmosphärenschichten. R. E. Lg.

Kofman, Th., **Der Einfluß des sichtbaren und ultravioletten Lichts auf periodische Reaktionen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 567, 1939.)

Die Abstände der Silberchromat-Ringe vermindern sich, und zwar um so mehr, je kurzwelliger das Licht ist. R. E. Lg.

Rumpf, E., und E. Geigl-Graz, Physik. Inst., **Über Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen.** (Z. Physik **111**, 301, 1938.)

Mikroskopische Messung der in einem künstlichen Winde schwebenden Tröpfchen von Wasser oder wässeriger Lösungen. Es ergeben sich nicht jene Beziehungen zwischen Konzentration und Tröpfchengröße, welche nach den Ansätzen von Hilding-Köhler zu erwarten waren. Dessen Schlüsse aus der Tropfengröße natürlicher Nebel auf die Konzentration und Keime sind deshalb in Zweifel zu ziehen.

Vielleicht hat die Kapillarkonstante bei kleinen Krümmungen nicht den gleichen Wert wie die makroskopisch festgestellte.

Befinden sich zwei Tröpfchen im Gesichtsfeld, so machen sich — anscheinend hydrodynamische — Kräfte bemerkbar, die überraschende gegenseitige Bewegungen zur Folge haben. Zuweilen schwingen die Tröpfchen um den gemeinsamen Schwerpunkt. Die Vereinigung von zwei Tröpfchen wurde nicht beobachtet, nur einmal ein Tröpfchenzwilling.

Die Größe der Gleichgewichtströpfchen ist abhängig von der Windtemperatur. Bei $+ 22^0$ C waren die Radien 0,4 bis höchstens $1 \cdot 10^{-4}$ cm; bei -35^0 C 2 bis $3 \cdot 10^{-4}$ cm. Meist war das Wasser dabei noch vollkommen flüssig. Jedoch muß bezweifelt werden, daß die Tröpfchen selbst jene tiefe Temperatur angenommen hatten. Denn zuweilen zeigten sich Wassertröpfchen, die nur zum Teil in Eis verwandelt waren. R. E. Lg.

Smekal, A.-Halle a. d. S., **Zehn Jahre Raman-Effekt.** (Nov. Act. Leopold. [N. F.] **6**, Nr. 12, 1938.)

Aus dem Tyndall-Effekt hatte Rayleigh die Himmelsbläue gedeutet. Bei einfarbigem Primärlicht ist das Rayleigh'sche Streulicht ebenfalls einfarbig und von gleicher Wellenlänge. Daneben tritt aber, wie Smekal 1923 vorausgesagt und 1928 von Raman bestätigt wurde, noch ein viel schwächeres Streulicht auf, in dem Wellenlängen vorkommen, die von der des Primärlichts verschieden sind. R. E. Lg.

Gralèn, N., und T. Svedberg-Upsala, **„Intraglobulare Reaktionen" und die Zykloltheorie der Proteine.** (Nature [London] **143**, 519, 1939.)

In die intraglobularen Räume, welche sich nach der Zykloltheorie von D. M. Wrinch innerhalb eines Proteinmoleküls angeblich ausbilden können, glaubte D. L. Talmud (1939) Dioxopiperazin-Moleküle eingebaut zu haben. Das Proteinmolekül würde dann das ursprüngliche Volumen behalten, aber entsprechend schwerer sein. Der Versuch mit der Ultrazentrifuge ergibt jedoch das Gegenteil: Das Fremdmolekül scheint außen angelagert zu sein. R. E. Lg.

Klemenc, G., und G. Wagner, **Über die Reaktionen des Dikarbongases.** (Angew. Chem. **51**, 395, 1938.)

Das bei der thermischen Zersetzung des Trikarbondioxyd-Gases nach der Gleichung $C_3O_2 \rightleftarrows C_2 + CO_2$ auftretende Dikarbon-Gas polymerisiert leicht. C_2 tritt als rubinroter Niederschlag auf, der in das farblose Polymerisat eingebettet und vor chemischem Angriff ziemlich geschützt ist.

Bei Belichtung (4700 Å) des erhitzten C_3O_2 polymerisiert sich das entstehende C_2 zu einem roten Nebel, der sich schließlich als roter Staub zu Boden setzt. R. E. Lg.

Katsuray, T., und M. Fuda-Tokyo, Inst. physic. Chem., **Über einige anorganische Gele, die durch Zerreiben von hydratisierten festen Salzen hergestellt wurden.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **36**, 458, 1939.)

Wasserhaltige Kristalle des Ni, Co, Mn oder Cu werden verrieben mit den äquivalenten Mengen von trocknem NaOH. Es entstehen Gele der Hydroxyde, die weniger hydratisiert sind als die aus wässerigen Lösungen entstehenden. Sie zeigen ein niedrigeres Sedimentationsvolumen. Beim Verreiben einer Mischung von 7 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 13,5 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit 12 g NaOH erhält man ein wasserhaltiges magnetisches Eisenoxydgel. R. E. Lg.

Krause, A.-Posen, **Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde, XLI, XLII, XLIII, XLV, XLVII und L.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1033, 1229, 1296, 1763, 2392, 1938 und **72**, 161, 1939.)

XLI. Die seit lange bekannten Fermentmodell-Eigenschaften mancher Ferroverbindungen sind nur vorhanden, so lange die Ionenform vorliegt. Übergang in die kolloide Form oder Oxydation zu Ferriionen vernichtet das Vermögen zur Induktion von Oxydationsprozessen. Bei den Ferriverbindungen ist es gerade umgekehrt. Sie wirken nur im heterogenen System.

XLII. Wie das röntgenographisch amorphe Orthoferrihydroxyd besitzen auch das Kupfer II-hydroxyd und Kupfer II-oxyd Katalase- und Peroxydase-Eigenschaften.

XLIII. Magnesiumhydroxyd verstärkt die peroxydative Eigenschaft des amorphen Eisen III-hydroxyds.

XLV. Auch bei der Oxydation verschiedener organischer Farbstoffe mit H_2O_2 zeigt sich die hohe katalytische Wirkung des amorphen Eisen III-hydroxyds.

XLVII. Wie für die Fermente gibt es auch für letzteres Hemmungsstoffe. Gemessen wurde sein Einfluß auf die Oxydation der Ameisensäure durch H_2O_2. Diese verläuft um so langsamer, je höher die Konzentration der Ameisensäure ist. Auch H_3PO_4, H_3PO_3 und H_2SO_4 hemmen stark; HNO_3 nur schwach. HCN hemmt deutlich, CO nicht.

L. Ein besonders aktives Dreistoff-Ferment läßt sich herstellen durch gemeinsame Fällung des amorphen Eisen III-hydroxyds mit $Cu(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$. R. E. Lg.

Thygesen, J. E.-Kopenhagen, **Über die elektrische Leitfähigkeit einer Suspension von homogenen elipsoiden Teilchen.** (Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske **17**, 1, 1939.)

Verf. untersucht in ausführlicher mathematischer Darstellung die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit kolloider Suspensionen aus rotationsellipsoidförmigen Teilchen, die dadurch zustande kommen, daß die Teilchen durch die äußere Feldstärke Richtkräfte erfahren. Für die Berechnung dieser Kräfte geht Verf. auf Fürth's Formel zurück. Die Ermittlung der Verteilungsfunktion für die Ellipsoidachsen — infolge der Brown'schen Bewegung findet keine starre Ausrichtung der Teilchen statt, sondern lediglich eine statistische Bevorzugung, d. h. ein Längerverweilen in den günstigen Raumwinkelstellungen — entspricht den mathematischen Ansätzen Debye's für den Fall der polaren Molekeln. Es ergibt sich bei einer die Leitfähigkeit des Suspensionsmittels stark übersteigenden Teilchenleitfähigkeit ein sehr starker Einfluß, für den umgekehrten Fall dagegen nur ein geringfügiger. H. Schfr.

Thygesen, J. E.-Kopenhagen, **Über die Anwendung von Smoluchowski's Koagulationstheorie auf das Problem der interkorpuskularen Anziehung.** (Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske **17**, 2, 1939.)

Die Bildung von geldrollen-ähnlichen Aggregaten in Blutsuspensionen — praktisch für den Blutsenkungstest von Bedeutung in der Medizin — verlangt die Annahme von die unmittelbare Nähe der einzelnen Teilchen weit überragenden anziehenden Kräften, was in Gegensatz steht zu den normalen Koagulationsvorgängen bei hydrophoben Kolloiden, wo nur interkorpuskulare Kräfte kleiner Reichweite vorliegen. Nach Smoluchowski's Theorie ist die alleinige Ursache der Koagulation die Brown'sche Bewegung, welche die Teilchen zusammenstoßen läßt. Verf. führt in ausführlicher mathematischer Betrachtung die Untersuchung solcher Koagulationsmechanismen durch, wobei er die Kräfte zwischen den Teilchen ergänzt durch weiterreichende Anziehungskräfte, deren physikalische Natur offen bleibt. Als Mittel zum experimentellen Studium solcher Kräfte schlägt Verf. die mikrokinematographische Beobachtung von Teilchenpaaren und die Ausmessung ihres Abstandes vor. Elimination der Brown'schen Bewegung ist dabei durch Beobachtung vieler Teilchenpaare möglich. Die so experimentell zu ermittelnde Kraft-Abstandsfunktion der Anziehungskräfte eröffnet die Möglichkeit der Deutung ihrer Natur. Das Problem ist außer für die Blutsenkung auch bei anderen Erscheinungen von Wichtigkeit (Hämagglutination in der Blutgruppenforschung; Bakterienagglutination). H. Schfr.

Freudenberg, K., E. Schaaf, G. Dumpert und Th. Ploetz-Heidelberg, **Neue Ansichten über die Stärke.** (Naturwiss. **27**, 850, 1939.)

Nachweis eines schraubenförmigen Aufbaues des gewachsenen Stärkemoleküls. Im gequollenen und gelösten Zustand wird die Schraube gestreckt. Die Alterung, d. h. das Unlöslichwerden von Anteilen der

Amylose, kann auf der teilweisen Rückbildung der Schraubenform beruhen.

In den konzentrischen Schichten sind die Schrauben radial geordnet, und zwar dichter an der Basis jeder Schicht wie an der Peripherie. R. E. Lg.

Rathje, W.-Berlin, Inst. f. Pflanzenernährung, **Zur Kenntnis der Phosphate. I. Über Hydroxylapatit.** (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **12**, 121, 1939.)

Das durch Ausfällung von wässerigen Lösungen erhaltene, im Handel befindliche „Trikalziumphosphat" ist ein wechselndes Gemisch von Dikalziumphosphat und Hydroxylapatit. Zuweilen ist nahezu so viel Dikalziumphosphat an Hydroxylapatit absorbiert, daß sich die Bruttozusammensetzung $CaO:P_2O_5 = 3:1$ ergibt. Die Bestimmungen, welche bisher nur röntgenographisch möglich waren (H. Schleede 1932), gelangen hier chemisch-analytisch.

Für die Landwirtschaft ist es wichtig, daß das bisher verwendete sogenannte Trikalziumphosphat aus einem schwer- und einem leichter löslichen Anteil besteht. R. E. Lg.

Heinrich, G. und A. Klemenc-Wien, Inst. anorg. Chem., T. H., **Über die zur Kenntnis der Elektrodenvorgänge notwendige Berücksichtigung freier Diffusion entladener Ionen.** (Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 347, 1939.)

Die Annahme, daß die Reaktionen unmittelbar an den Elektrodenflächen vor sich gehen müssen, kann erschüttert werden durch die inzwischen festgestellte Tatsache, daß die Atome und Radikale eine zwar kurze, aber meßbare Lebensdauer besitzen. Während dieser Zeit könnten sie von den Elektroden fortdiffundiert sein und erst in einigem Abstand davon Reaktionen eingehen. Deshalb wird hier gefahndet nach H_2O_2, das aus den an der Anode entstandenen OH + OH entstehen könnte. Die Ausbeute ist allerdings sehr gering, da auch die Reaktion H_2O_2 + Pt-Elektrode $= H_2O + {}^1/_2\,O_2$ erfolgt. R. E. Lg.

Sen, B. N.-Raj Coll., Burdwan, **Über Bildung periodischer Fällungen innerhalb anderer Niederschläge.** (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **29**, 488, 1939.)

Mit $CuSO_4$ imprägniertes $BaSO_4$-Pulver, das sich in einem Reagensglas befindet, wird überschichtet mit Ferrozyankalium-Lösung. Es bilden sich auch periodische Flecke und Bänder. R. E. Lg.

Knöll, H., und R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschg., **Eine Ureasewirkung.** (Biochem. Z. **296**, 426, 1938.)

Über eine im Reagensglas liegende Sojabohne wird eine saures Kalziumphosphat und Harnstoff enthaltende Gelatinelösung geschichtet und erstarren gelassen. Die in der Bohne enthaltene Urease spaltet Ammoniak aus dem Harnstoff ab, der eine rhythmische Fällung des Kalziumphosphats veranlaßt.

[Der Schmelzpunkt einer Agarlösung wird durch stärkere Harnstofflösungen ganz erheblich herabgesetzt. Über einer eingelegten Sojabohne fällt durch Beseitigung des Harnstoffs die Erstarrungstemperatur wieder auf etwa die ursprüngliche. Bänderungen wurden aber hierbei nicht beobachtet. Ref.] R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Lichtwirkung und Runge'sche Kapillarbilder.** (Z. wiss. Photogr. **37**, 160, 1938.)

Filtrierpapier getränkt mit 2 Proz. Kaliummonochromat. Nach dem Trocknen mehrfacher Aufsatz von Tropfen von 5 Proz. Kobaltnitrat. Bildung Runge'scher Ringe. Diese bleiben aus, wenn das Papier vorher einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt gewesen war.

Taucht man das senkrecht hängende Papier unten in die Kobaltlösung, wobei also ein äußerer Rhythmus fehlt, so bilden sich trotzdem mehrfache Absätze des Niederschlags im Papier. Das spricht dafür, daß auch bei Runge's Verfahren Diffusionsvorgänge die kapillaren Vorgänge überlagern können. R. E. Lg.

Perlmann, G., und H. Herrmann-Kopenhagen, Carlsberg-Found, **Über die Reaktion zwischen Metaphosphorsäure und Eialbumin.** (Biochem. J. **32**, 926, 1938.)

Perlmann, G., **Über die Herstellung von kristallisiertem Eialbumin-Metaphosphat.** (Biochem. J. **32**, 931, 1938.)

Zwischen p_H 4,5 und 4,0 kann sich aus Eialbumin und Metaphosphorsäure eine kristallisierende Verbindung bilden. Ihr P-Gehalt schwankt bis zu 9 Proz. je nach dem p_H. Sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Salzlösungen. Aus letzteren kann das Albumin in der ursprünglichen Form wiedergewonnen werden. Es war also in den Kristallen nicht in denaturierter Form vorhanden, die übrigens bisher nie zur Kristallisation gebracht werden konnte. R. E. Lg.

Hirata, F., **Die Theorie der Konstitution eines thermoreversiblen Gels.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 49, 1938.)

Verf. diskutiert eingangs theoretische Vorstellungen über den Mechanismus des Sol-Gel-Überganges und die Natur des Gel-Zustandes. Letzterer ist danach aufzufassen als Überwiegen der intermizellaren Bindungskräfte, die elektrostatischer Natur sind und dem Dipolcharakter der Mizellen entspringen, über die Brown'schen Bewegungsantriebe. Diese Bindungskräfte wirken dabei nicht nur von Mizelle zu Mizelle, sondern auch über größere Abstände unter Vermittlung der intermizellaren Flüssigkeit (Wasserdipole!). Aus dieser Anschauung läßt sich, wie Verf. theoretisch mathematisch ableitet, eine Beziehung zwischen der DK. eines Gels und seinen formelastischen Kräften bilden. Diese Beziehung läßt sich durch Untersuchung des Temperaturganges beider Größen nachprüfen. Verf. beschreibt solche Festigkeitsmessungen an Gelatine im Gel-Zustand, ausgeführt mit einer Druck-Deformations-Methode, die in Verbindung mit dem nach Drude's Formel berechneten DK.-Gang mit der Temperatur die theoretischen Vorstellungen befriedigend bestätigen. H. Schfr.

v. Ardenne, M.-Berlin, **Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskop-Anlage.** (Naturwiss. **28**, 113, 1940.)

Verf. legt 26 Aufnahmen vor, die mit einem Übermikroskop besonderer Konstruktion aufgenommen sind. Technische Einzelheiten des Geräts, welches Einrichtungen für Hellfeld, Dunkelfeld und Stereo bietet, soll eine im Druck befindliche Arbeit bringen. Die vorgelegten Aufnahmen weisen eine z. T. sehr weit getriebene Vergrößerung auf (bis 500000fach linear [!]). Es gelingt die Darstellung einzelner Hämozyaninmoleküle. Magnesiumoxydrauch, ohne Trägerfolie aufgenommen (!), läßt zwischen den einzelnen Rauchteilchen (Kristallen) von etwa 50 mμ Größe feine verbindende Molekülketten von 2 mμ Dicke erkennen. Weitere Bilder: hochdisperses Goldsol; Ultrafilter aus Vanadiumpentoxyd; gestreckte und zerrissene, nicht vulkanisierte Gummifolie u. a. H. Schfr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Kocsis, E. A., und A. Bakos-Szeged, **Kapillaranalytische Studien.** (Acta chem., mineral., physica **7**, 132, 1939.)

Prüfung einiger Farbstoffe auf Verunreinigungen. In 24 Stunden sollte die Flüssigkeit in dem eingehängten Filtrierpapierstreifen (Schleicher und Schüll Nr. 602 — hart) etwa 20 cm hochsteigen. Veränderungen der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, z. B. durch Öffnen des Schutzzylinders, sind zu vermeiden, da sonst irreführende Linien auftreten können.

Neben den Spuren von Schutzkolloiden, welche in einigen der Farbstoffe nachgewiesen wurden, ist auch auf einen wanderungsfähigen Stoff im Filtrierpapier zu achten. R. E. Lg.

Kaplan, R.-Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Züchtungsforschg., **Über die Häufigkeiten phänotypisch abweichender Pflanzen in der F_1-Generation aus verschieden gequollenem und bestrahltem Pollen von Antirrhinum majus.** (Z. ind. Abstammungs-, Vererbungsl. **77**, 568, 1940.)

Die verschiedene Häufigkeit der durch gleiche Röntgenstrahlenmengen erzeugten Chromosomenmutationen in den reifen und unreifen Pollen ist wenigstens zum Teil durch den verschiedenen Quellungszustand bedingt. Die Quellung der Chromosomen erhöht die Häufigkeit der Chromosomenbrüche und ist reversibel. Durch längere Quellzeit werden Vorgänge ausgelöst, welche die Bruchhäufigkeit oder die Manifestation der Brüche wieder herabsetzen, vielleicht durch Chromosomenverdopplung. R. E. Lg.

Franzisod, J., **Die Herstellung von Formaldehyd durch Oxydation von Methylalkohol.** (Rev. gén. Matières plast. **15**, 302, 1939.)

Überblick über die zur Zeit gängigen Verfahren. Ueberreiter.

Meyer, F.-R.-Leverkusen, und G. Ronge-Darmstadt, **Entfernen von Sauerstoff aus Gasen mittels aktiven Kupfers.** (Angew. Chem. **52**, 637, 1939.)

Das „aktive" Kupfer wird durch frische Ausfällung von $Cu(OH)_2$ — nach zwei mitgeteilten Methoden — und Aufbringen auf Infusorienerde als Trägersubstanz mit anschließender Reduktion in Wasserstoff hergestellt. Diese Reduktion wird in dem gläsernen Absorptionsturm vorgenommen. Bei der Oxydation tritt eine gelbe Farbe auf. Das oxydierte Produkt ist jederzeit mit H_2 regenerierbar. Die Temperatur für Oxydation und Reduktion beträgt etwa 200° und wird durch einen aufgewickelten elektrischen Heizdraht erreicht. Der auf diese Weise gereinigte Stickstoff ist dem nach Kautsky und Thiele durch Reinigung im feinsten Blasenstrom in Pyrogallol-Lösung ebenbürtig und spricht auf das empfindliche Reagens von S. Rihl — ammoniakalische $Fe(OH)_2$-Lösung — überhaupt nicht an. Pr.

Göhde, K.-Duisburg, **Neue Untersuchungsmethode zur Viskositätsmessung an zähen Flüssigkeiten bei steigenden Temperaturen.** (Chem. Fabrik **13**, 9, 1940.)

Die Brabender o. H. hat den Amylographen zu einem allgemein verwendbaren Zähigkeitsmesser, Viscograph benannt, ausgebaut. Das Meßgefäß, das von einem Synchronmotor in gleichmäßige Dehnung versetzt wird, enthält vertikale Stifte eingebaut; ebensolche Stifte sind an einem feststehenden Fühler angebracht, der an ein Waagensystem mit Schreibvorrichtung angeschlossen ist. Die Erwärmung des Meßgefäßes wird über ein Kontaktthermometer gesteuert. Man kann nach Belieben bei konstant steigender oder konstant festgehaltener Temperatur arbeiten. Die Empfindlichkeit des Waagensystems ist regulierbar. Das Gerät erlaubt auch die Verfolgung von Viskositätsänderungen, die durch mechanische Beanspruchung oder chemische Beeinflussung verursacht werden (Koagulationspunkt von Latexmischungen, Reifegrad von Viskosen). Pr.

Clusius, K., und G. Dickel-München, Physik.-chem. Inst., **Das Trennrohr.** (Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 397, 1939.)

Die von D. Enskog (1911) und S. Chapman (1917) vorausgesagte Thermodiffusion bewirkt in einem Gasgemisch, das einem Temperaturgefälle ausgesetzt ist, ein bevorzugtes Hinwandern der leichten Moleküle zu den Stellen höherer Temperatur. Der Gedanke wird hier in die Praxis umgesetzt. Das Trennrohr bewährt sich zur Sonderung der Isotopen, z. B. des Cl.

Ein kleiner Kolloidabschnitt ist auch in der Abhandlung: Leitet man einen mit flüssigen oder festen Kolloiden beladenen Gasstrom durch ein improvisiertes Trennrohr, d. h. einen Liebig'schen Kühler, in dem ein Heizdraht axial ausgespannt ist, so können die Kolloide, z. B. Zigarettenrauch, quantitativ auf der Glaswand abgefangen werden. — Thermodiffusion bedingt auch die Schwärzung an den Wänden oberhalb von Heizkörpern. Die Zirkulationsbewegung der Luft genügt dazu allein nicht. Thermodiffusion bedingt es auch, daß die Staubablagerung auf den Tapeten nach den Außenmauern hin stärker ist, oder daß sich nach langer Zeit sogar die versteckten Eisengerüste so markieren. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Spencer, L. J., **Das Tektit-Problem.** (Mineral. Mag. **24**, 593, 1937.)

Eine Entstehung durch Verbrennung von Si und Al in der Atmosphäre ist ausgeschlossen, weil das Oxydationsprodukt dabei einen hochdispersen Zustand angenommen hätte. Die oft nur dünne Glashaut weist auf eine geringe Wärmeleitung während des Falls hin. Viele Tektite entstanden teilweise erst auf dem Erdboden, indem der eigentliche Meteorit Sand zum Schmelzen brachte. Die von Suess (1900) als durch Ausschmelzung gedeutete Oberflächenstruktur kann auch durch nachträgliche Verwitterung entstanden sein. R. E. Lg.

Shapley, C.-Upsala, **Die dunkle Materie im Sternsystem.** (Naturwiss. **28**, 81, 1940.)

Sie ist im Weltenraum ungleichmäßig verteilt. Die hinter solchen Wolken liegenden Sterne erscheinen röter. Ihre optischen Eigenschaften lassen sich nicht nach der Theorie von Rayleigh berechnen, die für Gaswolken oder nichtabsorbierende Teilchen von weniger als $^1/_8\,\lambda$ gilt. Dagegen kann man aus der von Shapley abgeänderten Theorie von Mie schließen, daß es sich um Metallteilchen von etwa 0,1 μ Durchmesser handelt.

Die Entstehung eines solchen Vakuosols leitete B. Lindblad (1935) ab von einer Kondensation von Metallgasatomen. B. Jung (Astronom. Nachr. **263**,

425, 1937) macht allerdings darauf aufmerksam, daß unter dem Einfluß des Sternlichts sowohl die kolloiden Metallteilchen wie die Gasatome positiv aufgeladen würden, so daß eine elektrostatische Erschwerung des Wachsens zu erwarten ist. Jung glaubt daher, daß sich die feste Materie in einem früheren Entwicklungsstadium des Sternsystems gebildet habe, als die Sternstrahlung weniger intensiv und das interstellare Gas dichter war.

Die ebenfalls vorhandenen Wolken von Atomen verhalten sich optisch ganz anders. Sie lassen Spektrallinien von Ca, Na, Ti usw. auftreten. R. E. Lg.

Saeki, H.-Taiwan, Labor. of Soils, **Studien über Humus-Ton-Komplexe.** (Mem. Fac. Sci. Agricult. **25**, 1, 1939.)

Die 200 Seiten große Veröffentlichung bringt den Nachweis, daß die natürlichen sogenannten „Humus-Ton-Komplexe" keine bloßen mechanischen Mischungen von Humusstoffen mit anderen Bodenbestandteilen sind, sondern daß lockere chemische Bindungen vorliegen, die durch bestimmte isoelektrische Punkte gekennzeichnet sind. Das bestätigt sich auch bei den synthetischen Versuchen, welche im Anschluß an S. Mattson (Soil Sci. **30**, 459, 1930) mit Na_2SiO_3, $FeCl_3$, $AlCl_3$ und Humussäure (Merck) angestellt wurden. R. E. Lg.

Haberlandt, H.-Wien, Mineral. Inst., **Über den Nachweis von Porphyrin und anderen organischen Substanzen im Kalkspat und Aragonit.** (Naturwiss. **27**, 613, 1939.)

Die Rotfärbung des Kalkspats von Deutsch-Altenburg ist bedingt durch adsorbiertes Porphyrin. Die Thermalwässer, welche den Kalkspat aufbauten, enthielten vielleicht Purpurschwefelbakterien, oder sie durchsetzten Erdöl enthaltende Schichten. R. E. Lg.

Dekeyser, W., und J. A. Prins-Waageningen, **Kristallisation durch Pulverisieren.** (Physica **6**, 1009, 1939.)

Es wurde früher angenommen, daß unterhalb 60° C das glasige Selen nicht zum monoklinen (α-) Selen entglasen könne. S. R. Das (Nature, London **143**, 165, 1939) gelang das aber beim Erhitzen von gepulvertem Selenglas auf 43° C. Das wird bestätigt. Wahrscheinlich ist die Ursache in der Deformation zu suchen, welche durch den Pulverungsdruck eintritt. R. E. Lg.

Schneiderhöhn, H.-Freiburg i. Br., Mineral. Inst., **Die Kupferlagerstätten von Nordrhodesia und Katanga.** (Geol. Rundschau **28**, 286, 1937.)

Die primäre Entstehung ist syngenetisch-sedimentär. Bei der Ausfällung der Metalle aus den Grundwässern wirkten vereinzelte unaufgelöste Sulfidreste innerhalb einer Schicht als Ansatzkeime. So konzentrierte sich auf kleiner Mächtigkeit ein vorher hochdisperser Metallgehalt. Höhere Temperatur äußerte sich erst bei der späteren Umbildung der schon vorgebildeten Erze. R. E. Lg.

Schneiderhöhn, H., **Die sudetendeutsche Bergstadt St. Joachimsthal.** (Umschau **42**, H. 42, 1938.)

Die radioaktiven Einwirkungen machen sich in der Gangmasse bemerkbar durch die rote Verfärbung des Dolomits in der Nähe der Pechblende. Ferner im Auftreten des Stinkspats. Dies ist ein Flußspat, dessen CaF_2-Ionengitter durch die α-Strahlen zerstört ist. Dadurch bildet sich elementares Ca und F in höchstdisperser Form. Das kolloide Ca gibt die tief violette Färbung, F den beim Zerschlagen auftretenden Geruch. R. E. Lg.

Laves, F.-Göttingen, Mineral. Inst., **Über den Einfluß von Spannungen auf die Regelung von Quarz- und Cristobalit-Kriställchen in Chalzedon, Quarzin und Lussatit.** (Naturwiss. **27**, 705, 1939.)

Stücke des sogenannten blauen „Chalzedons" von Weitendorf, die in der Göttinger Sammlung zu den Opalen gelegt worden waren, erweisen sich bei der röntgenographischen Untersuchung als kristobalithaltig. Es ist angebracht, den fasrigen Cristobalit ähnlich zu kennzeichnen, wie man den fasrigen Quarz als Chalzedon bezeichnet. Dazu ist der Name Lussatit geeignet, den Mallard vor 4 Jahrzehnten prägte. Um einer anderen Textur gerecht zu werden, kommt noch der Name Lussantin hinzu.

Für die Ausbildung dieser Texturen sind Spannungen verantwortlich zu machen, wie sie bei der Entglasung von Gläsern nachgewiesen werden konnten. Die *c*-Achsen stellen sich senkrecht zu den Sprüngen. Daraus ist zu schließen, daß sich bei der Kristallisation die *c*-Achsen in Richtung von Zugspannungen stellen bzw. dem Druck ausweichen. Deshalb trägt der traubig-nierig oder als Überzug ausgebildete Chalzedon immer negativen Charakter der Faserrichtung: Beim Eintrocknen einer Gelkugel oder eines Gelüberzuges wirkt immer senkrecht zur Oberfläche ein Druck. Diesem weicht die *c*-Achse aus und stellt sich senkrecht zur „Faserrichtung". Auch weitere Beweise wurden dafür erbracht, daß sich die *c*-Achsen von Quarz und Cristobalit Spannungen gegenüber weitgehend analog verhalten. R. E. Lg.

Dressnandt, H., und W. Schottky-Siemens AG, Berlin, **Zur Deutung des antiferromagnetischen Umwandlungspunktes beim Vanadindioxyd.** (Naturwiss. **27**, 840, 1939.)

Zur Deutung der besonderen Verhältnisse wird angenommen, daß in diesem Kristall der Übergang von Ordnung zu Unordnung nicht stetig, sondern unstetig verläuft, dadurch, daß eine entstandene Unordnungsstelle einen großen Einfluß auf die Nachbarstellen hat. Es schwillt dann bei einem gewissen Unordnungszustand die Zahl der Fehlstellen lawinenartig an. R. E. Lg.

Lietz, J.-Hamburg, Mineral. Inst., **Beitrag zur Frage der Zirkone niedriger Dichte.** (Z. Kristallogr. Abt. A **98**, 201, 1937.)

Weiterführung der Untersuchungen von H. Gause (1936), K. Chudoba (1936) und E. E. Kostylewa. Bei mittlerer Dichte handelt es sich um normale Zirkongitter zusammen mit amorpher Substanz, die wahrscheinlich durch α-Strahlen isotropisiert ist. Glühen bildet das Zirkongitter zurück. Die Zirkone niedrigster Dichte sind fast völlig isotropisiert. Beim Glühen kristallisieren die Bestandteile ZrO_2 und SiO_2 aus. Die freiwerdende Kristallisationswärme erklärt das häufig zu beobachtende Glimmen. [Berzelius-Effekt. Ref.]

Die Rekristallisationstemperatur liegt bei Zirkonen von der Dichte 4,6 bei 700° C, bei der Dichte 4,6 bis zu 1100° C. Da man die Rekristallisationstemperatur als Maß für die Amplituden der thermischen Schwingungen des Ions auffassen kann, bei dem es in den Anziehungsbereich seiner Nachbarn kommt, so muß mit abnehmender Dichte eine immer stärkere Verlagerung einzelner Ionen erfolgt sein. Die Rekristallisationstemperatur ist demnach ein Maß der Gitterstörung.

(In der gleichen Zeitschrift **97**, 337 beschreibt Lietz die Verfärbung der Zirkone durch Belichtung,

ohne auf vielleicht vorhandene kolloidchemische Beziehungen einzugehen.) R. E. Lg.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Schichtenbildung in der Atmosphäre.** (Meteorolog. Z. **1938**, 184.)

Bei der Deutung von zuweilen zu beobachtenden, aufeinander folgenden Wolkenschichten könnte man an den Modellversuch von J. Koenig (1920) mit naszierendem NH_4Cl-Dampf denken, nachdem A. Schmauss (1932) und R. Süring (1936) Beziehungen zu den rhythmischen Fällungen in Gallerten gesucht hatten. Auch die Versuche von M. Copisarow (Kolloid-Z. **54**, 257, 1931) mit neu entstehenden Dämpfen von $(NH_4)_2CO_3$ wären hierbei zu beachten.— In der Tat kann man auf der Wandung eines Glasgefäßes, in welches von verschiedenen Seiten aus NH_4OH- und HCl-Dampf eindringt, zahlreiche horizontale Bänder von NH_4Cl erhalten. Hier handelt es sich um eine rhythmische Kristallisation, deren Übertragung auf die Verhältnisse in der natürlichen Atmosphäre jedenfalls mit Vorsicht behandelt werden müßte.

Eine andere Deutung fußt auf den Modellversuchen in Flüssigkeiten von J. Uri-Lloyd (Kolloid-Beih. **8**, 207, 1916) und Liesegang (Kolloid-Z. **45**, 112, 1928). Für die Schichtbildungen, welche hier beim Zusammentreffen eines Konzentrations- und eines Wärmegefälles auftreten, sind auch die Bedingungen in der Atmosphäre gegeben. R. E. Lg.

Laatsch, W.-Halle, **Der Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen.** (Angew. Chem. **51**, 400, 1938.)

Durch Abgabe von H_2CO_3 machen die Pflanzenwurzeln elektrostatisch gebundene Kationen der Ton- und Humusteilchen frei und nehmen diese Ionen auf. Das wird erleichtert bei lockerer Krümelstruktur und hohem Pufferungsvermögen, weil diese sich durch höheren Gehalt an austauschbaren Basen (namentlich Ca und Mg) auszeichnen. Die Elektrodialyse gibt darüber Auskunft. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Pedersen, K. O.-Upsala, Fysik.-Kem. Inst., **Zwischenwirkung von Proteinen in Lösung.** (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **170**, 59, 1939.)

Ultrazentrifugenversuche haben gezeigt, daß die Globulinproteine oft Assoziationen oder Dissoziationen zeigen, wenn das p_H der Lösung geändert wird (Svedberg), wenn die Salzkonzentration sich ändert (Lundgren, Pedersen) oder wenn ein Protein von niederem Molekulargewicht zugesetzt wird (Pedersen). Bei letzterem spielt die chemische Art des Zwischenwirkungs-Proteins eine wesentliche Rolle. Denn zur Herbeiführung der Dissoziation der Globulinmoleküle muß man je nach der Art des niedrigmolekularen Proteins verschiedene Mengen zufügen. Bei nachträglicher Verdünnung kann sich das Molekül von der ursprünglichen Größe wieder bilden.

Zur Deutung dieser Vorgänge wird die Annahme gemacht: Diese Proteinmoleküle haben eine primäre und eine sekundäre Struktur. Bei der primären handelt es sich um die Polypeptid-Kette, welche vielleicht Zyklolformen (Wrinch) oder andere „Einheiten" besitzt, welche Brücken bilden. Die Brücken werden zusammengehalten durch einen Nichtprotein-Kitt, der bei der Zwischenwirkungserscheinung eine wesentliche Rolle spielt. Bei manchen der Proteine bilden Kohlehydrate die Brücken, bei anderen Phosphatide oder Nukleinsäuren. Diese bedingen die sekundäre Struktur des Moleküls. Allerdings können manche von diesen Stoffen adsorbiert sein, ohne daß sie die Molekülform ändern. Ihre Entfernung ändert dann nichts. In den anderen Fällen wirken sie aber als ein „Pflaster", das die Zerstörung der Brücken verhindert. R. E. Lg.

Belkin, M., und M. J. Shear-Boston, Harvard. Med. School, **Chemische Untersuchungen an Tumorgewebe, VI.** (Amer. J. Cancer **32**, 62, 1938.)

Im Gegensatz zu den freilebenden Zellen schrumpfen Tumorzellen (Maus — dasselbe gilt nach den vorhergehenden Veröffentlichungen auch für normales Gewebe) nicht in hypertonischen Salzlösungen. Es findet vielmehr ebenso wie in hypotonischen Lösungen eine Schwellung der Zellen statt, die sich darin äußert, daß sich flüssigkeitsgefüllte Bläschen unter der Zellmembran bilden. Das ist kein postmortaler Effekt, denn er zeigt sich auch bei den Zellen, die sich bei der Neutralrot-Probe als lebend erweisen. Durch Zugabe von Serumalbumin zur hypertonischen Salzlösung wird die Quellung erheblich vermindert. Die kolloidosmotische Wirkung überwiegt also bei solchen Gewebszellen die osmotische. R. E. Lg.

Jakob, A., und R. Mond-Hamburg, Physiol. Inst., **Über die Aufnahme von Traubenzucker durch den Muskel und die sogenannte physiologische Permeabilität.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **239**, 274, 1937.)

Da der Muskel zu seiner Arbeit Traubenzucker verbraucht, war seine Aufnahme zu erwarten. Aber Overton (1902) hatte gezeigt, daß Muskeln, die in Traubenzucker gelegt werden, keinen aufnehmen. Damit suchte er seine Lipoidmembran-Theorie zu stützen. Overton's Beobachtung ist richtig, soweit es sich um reine Traubenzuckerlösung handelt. Durchströmt man aber die hinteren Extremitäten von Fröschen mit Traubenzuckerlösung, welche außerdem die üblichen anorganischen Ionen enthält, so findet Aufnahme statt. R. E. Lg.

Henkel, G.-Oberstdorf im Allgäu, **Über die Föhnwirkung im menschlichen Körper.** (Münch. med. Wschr. **1939**, 958.)

Während des Föhns Retention von Wasser im Bindegewebe, nachher Ausschwemmung. Es ist unwahrscheinlich, daß der Föhn unmittelbar auf das Bindegewebe wirkt. Wahrscheinlich erfolgt der Umweg über ein Hypophysenhormon. R. E. Lg.

Gralén, N.-Upsala, Inst. physic. Chem., **Das Molekulargewicht des kristallisierten Myogens.** (Biochemical J. **33**, 1342, 1939.)

Das von Baranowski (1939) aus dem Kaninchenmuskel isolierte Myogen A gehört zu den wenigen kristallisierten Proteinen. Es ist wahrscheinlich wesensgleich mit jener Fraktion von Deuticke (1934), welche am langsamsten sedimentiert. In der Ultrazentrifuge ergibt sich ein Molekulargewicht von fast 150000. Die Feststellung von Stöwer (Biochem. Z. **259**, 269, 1933), daß 6 m Harnstofflösung das Molekulargewicht auf die Hälfte bringt, wird auch am kristallisierten Präparat bestätigt. Die von Stöwer gefundene Assoziation in Rhodanammon äußert sich in einer Flockung des größten Teils des Myogens. Zwischen p_H 5,0 und 9,5 ist das Molekül haltbar. Jenseits dieser Grenzen dissoziiert es. R. E. Lg.

Fujita, A., und Ts. Ebihara-Tokio, Kitasato-Inst., **Über die gebundene Askorbinsäure im pflanzlichen Gewebe.** (Biochem. Z. **301**, 231, 1939.)

Seit Tillmans wird über die teilweise Bindung an Eiweiße gestritten. Die Verf. nehmen das auch an, weisen aber darauf hin, daß man dieses nicht beweisen kann, wenn man mit Metaphosphorsäure enteiweißt hatte. Denn dadurch wird die Askorbinsäure frei.

[Der Befund von Tillmans, daß Askorbinsäure beim Kochen frei wird, wird auch bestätigt von H. C. Hou (Chin. J. Physiol. **12**, 381, 1939)]. R. E. Lg.

Eckstein, F.-Hamburg, Trop.-Inst., **Die Kapillaritätskonstante als ökologischer Faktor im Leben der Stechmückenlarven.** (Z. hygien. Zool., Schädlingsbek. **31**, 191, 1939.)

Anopheles, welche in klarem Wasser zu leben pflegt, ist gegen Verminderung der Oberflächenspannung des Gewässers (z. B. durch benachbarte menschliche Siedelung) empfindlicher als die beschmutztes Wasser bevorzugende Gattung Culex. R. E. Lg.

Gersch, M.-Leipzig, **Untersuchungen über Sonderungsprozesse während der frühen Embryonalentwicklung verschiedener wirbelloser Tiere.** (Naturwiss. **27**, 861, 1939.)

Bei den gemeinsam mit E. Riess durchgeführten Zentrifugierungen der lebenden Eier von Seescheiden ergab sich auch folgende Nebenbeobachtung: Das (später muskelbildende) Myoplasma gab je nach der Richtung der Eiachse zur Richtung der Schwerkraft eigenartige Abweichungen von einer parallelen Schichtung entsprechend seiner spezifischen Schwere; während die Schichtung bei abgestorbenen Eiern stets regelmäßig war. „Aus der Art der Verlagerung des lebenden Myoplasmas muß geschlossen werden, daß es ein zäh zusammenhängendes Hyaloplasmasystem darstellen muß. Nach der klassischen Auffassung des Plasmas als kolloides System korpuskulär disperser Teilchen ist eine solche Vorstellung unmöglich, dagegen liefert die Beobachtung den ersten Beweis für die von Frey-Wyssling für das Protoplasma vertretene Anschauung eines retikulär-dispersen Systems."

[In Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß durch Zentrifugieren eine Streckung von vorher nicht faserförmigen Teilchen herbeigeführt werden kann. — Nach dem Absterben ist wohl die „Totenstarre" so stark, daß eine Streckung nicht mehr gelingt. Ref.] R. E. Lg.

Gulick, A.-Columbia, Miss., Dep. Biochem., **Was sind die Gene? I, II.** (Quart. Rev. Biology **13**, 1, 140, 1938.)

In der Hauptsache wird mit Möglichkeiten geantwortet. Wahrscheinlich überschreitet ihre Masse in den Chromosomen nicht 3 Proz., ihr Durchmesser nicht 20 mμ. Man kann daran denken, daß die Genmoleküle basische Proteine sind, die in den Chromosomen durch longitudinale Nukleinsäuremoleküle zusammengehalten werden. Oder es sind Nukleoproteide, deren Nukleinsäuren Gen und Gen verbinden. Oder es sind Nukleoproteide, verkittet durch ein basisches Protein.

Die Steuerung, daß nicht mehr als die doppelte Masse angenommen wird und das Wachstum dann erst nach der Chromosomenteilung wieder eintritt, steht vielleicht im Zusammenhang mit ihrer (allerdings noch nicht bewiesenen) lamellaren Struktur. Über den Mechanismus wird nicht mehr gesagt als „Autokatalyse". — Diese Körper von kolloider Größenordnung sind vielleicht die kleinsten lebenden Einheiten. Allerdings bilden sie auch mit den anderen Zellbestandteilen eine Einheit. R. E. Lg.

Kausche, G. A.-Dahlem, Biol. Reichsanst., **Zur Frage der Beziehungen zwischen Aktivität von Virusprotein und $H^{\cdot}$-Konzentration des Mediums.** (Naturwiss. **28**, 61, 1940.)

Wenn die Aktivität eine Eigenschaft des intakten Virusmoleküls ist, so muß diese nach Stanley bei jenen p_H-Bezirken zum Verschwinden kommen, in welchen ein Zerfall des Moleküls eintritt. Dieser erfolgt irreversibel unterhalb p_H 2,0 und oberhalb p_H 7,8. Der Zerfall im alkalischen Gebiet konnte bei der elektronenoptischen Untersuchung der Gold-Eiweiß-Bindung nachgewiesen werden. R. E. Lg.

Kausche, G. A., und L. Holzapfel-Berlin, **Zur Frage der spezifischen Aktivität von pflanzlichem Virusprotein.** (Naturwiss. **28**, 62, 1940.)

Unter anderem wurden die Viruslösungen auch durch tiefes Einfrieren und Wiederauftauen gereinigt. Dabei ergibt sich ein Einfluß der Konzentration. Die Annahme von F. F. Nord scheint sich auch hier zu bestätigen: Beim Gefrieren von reinen Eiweißlösungen tritt bei höheren Konzentrationen eine Aggregation, bei niederen eine Desaggregation ein. Diese Aggregationsänderungen sind beim Tabakmosaikvirus sowohl optisch wie biologisch nachweisbar. R. E. Lg.

Svedberg, T.-Upsala, **Eine Aussprache über die Proteinmoleküle.** (Proc. Roy. Soc., London, Ser. B **127**, 1, 1939.)

Nach den Erfolgen der Ultrazentrifuge „muß der nichtssagende Ausdruck Kolloid für ein Protein ersetzt werden durch genaue Auskünfte über die Masse und das elektrochemische Verhalten und in gewissen Fällen sogar der Gestalt und Struktur der Proteinteilchen in Lösungen und Kristallen".

Ein Virus ist als ein Molekül und nicht als lebend anzusehen. Seine Vervielfältigung ist anzusehen als Autokatalyse, als eine Art von enzymatischer Reaktion, wobei das Virusmolekül als sein eigenes Enzym wirkt. Das gleiche gilt vom Gen. R. E. Lg.

Iwai, M.-Osaka, **Über die Permeabilität der einzelnen Hornhautzellschichten.** (Acta Soc. ophthalm. Japan **1938**, 1413.)

Isolierung der 10 Schichten der Hornhaut des Rinderauges. Einspannung einer Schicht ins Horizontalosmometer. Isotonische Lösungen von NaCl, KJ, Askorbinsäure, Neutralrot, Fluoreszin und Chrysoidin treten durch, nicht aber Wasserblau. Bei der gesamten Hornhaut ist die Permeabilität gerichtet, im Epithel von außen nach innen, im Endothel entgegengesetzt. Iwai versucht eine Porentheorie. R. E. Lg.

Weve, H. J. M.-Utrecht, **Zur Entstehung und Behandlung der Netzhautablösung.** (Klin. Monatsbl. Augenheilk. **102**, 609, 1939.)

Wie aus der Zusammenarbeit mit F. Fischer hervorgeht, wird der Stoffwechsel, der im Kontakt von Netzhaut und Pigmentepithel mehr Glykolyse gewesen war, mehr zum Oxydativen umgestellt. Die dabei zunehmende Säuerung der subretinalen Flüssigkeit bewirkt Koagulationen, die in einer Faltenbildung in der Netzhaut sich äußern. R. E. Lg.

Neugebauer, Th., **Zur Frage der Selbstverdoppelung der Virusmoleküle.** (Z. Physik **114**, 667, 1939.)

Wenn das Virusmolekül auch flächenhaft ausgebreitet ist, so wird durch Seitenketten und Hydroxyl-

gruppen an sehr vielen Stellen die dichte Anlagerung der Teile des neu entstehenden (zweiten) Moleküls verhindert. Aber die van der Waals'schen Kräfte, welche an den wirklichen Berührungspunkten frei werden, genügen vollkommen, um eine Gleichordnung im werdenden zweiten Molekül zu schaffen. Bei zu vielen Berührungspunkten würde die Verankerung so groß, daß keine Teilung mehr erfolgen könnte.

Auf andere Autokatalysen, z. B. auf die Selbstreproduktion der Chromosomen, soll diese Theorie nicht ausgedehnt werden. Dafür ist die von U. Dehlinger passender. R. E. Lg.

Krogh, A..Kopenhagen, Lab. Zoophysiol., **Die aktive Aufnahme von Ionen in Zellen und Organismen.** (Proc. Nat. Acad. Sci. **25**, 275, 1939.)

Osterhout, Collander u. a. beobachteten sie an größeren Pflanzenzellen. Lundegardh stellte fest, daß monovalente und bivalente Anionen aus sehr verdünnten Lösungen in den viel höher konzentrierten aufsteigenden Saft der Wurzeln höherer Pflanzen eintreten. Die dazu notwendige Arbeit werde geleistet durch die CO_2-Produktion bei der Verbrennung von Kohlehydraten. [Es ist zu bedenken, daß bei letzterer auch der osmotische Druck verändert wird: Verschwinden von Zuckern, Bildung von Wasser, Entweichen von CO_2. Ref.]

Krogh stellt aktive Aufnahme von Anionen und Kationen bei vielen Süßwassertieren, dagegen kaum bei Meerestieren fest. Auch in den meisten Nieren ist sie anzunehmen. Bei Fröschen sind die Zellen, welche dieses leisten, in der Haut anzunehmen, bei den Süßwasserfischen in den Kiemen. [Mikrotomschnittveraschungen könnten hier wohl Aufschluß geben. Ref.] R. E. Lg.

Svedberg, T., und Sv. Brohult-Upsala, **Die Spaltung von Proteinmolekülen durch ultraviolettes Licht und α-Strahlen.** (Nature, London **143**, 938, 1939.)

Ultrazentrifugenversuche zeigen, daß Hämozyanin dadurch in Moleküle halber Größe zerfällt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft geschieht dieses fast ebenso rasch wie bei + 20°. Hämoglobin zeigt auch bei viel längerer Bestrahlung bei der Temperatur der flüssigen Luft keine Umwandlung, Serumalbumin nur eine sehr geringfügige. Bei 0° und 20° entstehen Stoffe von niedrigerer, aber sehr verschiedener Molekülgröße. R. E. Lg.

Bourdillon, J.-New York, Rockefeller Inst., **Untersuchungen über den osmotischen Druck der Proteinfraktionen der normalen und nephrotischen Menschen.** (J. exper. Med. **69**, 319, 1939.)

Danach ist das Molekulargewicht der Albumine und Globuline im Blut von Nephrotikern fast doppelt so groß wie bei Gesunden. Im Harn sind dagegen beide Proteine bei den Nephrotikern noch kleiner als bei den Gesunden. R. E. Lg.

Hoogerheide, J. C.-Philadelphia, Franklin-Inst., **Untersuchung über Kapselbildung, I.** (J. Bacteriol. **38**, 367, 1939.)

Es liegen noch kaum Untersuchungen hierüber vor, obgleich es wahrscheinlich ist, daß Beziehungen zur Virulenz der Bakterien bestehen. Die Bestimmung der Kapseldicke nach dem Tuscheverfahren von Burri hat sich nicht bewährt. Das neue Verfahren beruht darauf, daß mit zunehmender Kapseldicke die Viskosität der Bakteriensuspension zunimmt. Neben der Viskositätsmessung ist eine mikroskopische Auszählung der eingekapselten und der nicht eingekapselten Bakterien notwendig.

Das Friedländer-Bakterium, welches zu diesen Versuchen benutzt wurde, bildet die dicksten Kapseln in einer Lösung, die 1 Proz. Glukose und 4 Proz. Pepton bei p_H 7,5 enthält. Die Verdickung erfolgt durch Vermehrung der Kapselsubstanz, nicht durch deren Quellung. R. E. Lg.

Ziltener, W.-Zürich, Veter.-pathol. Inst., **Abtötung aerober und anaerober Bakterien durch Ultraviolettstrahlung.** (Dissert. Zürich 1939.)

Die Strahlenempfindlichkeit der obligaten Aerobier und der fakultativen Anaerobier ist größer als die der obligaten Anaerobier. In Übereinstimmung mit O. Ehrismann (1932) wird festgestellt, daß im allgemeinen die kleineren Mikroorganismen lichtempfindlicher sind als die größeren. R. E. Lg.

Lommel, **Über Beurteilung und Verhütung der Silikose.** (Dtsch. med. Wschr. **1939**, 871.)

Die von Sweany als „Eierschalen" bezeichneten schalenförmigen Kalkhüllen in Staublungen werden auch von Lommel festgestellt. Er hält sie für Kalkniederschläge in gestauten Sinusräumen innerhalb der Lymphknotenkapsel. Bei Tuberkulose zeige sich ein mehr krümeliger Kalkniederschlag.

[F. Demuth hat 1929 solche Kalkkapseln auch in gewissen Gewebekulturen gefunden. Ref. deutet sie durch lokale Säuerung (Entzündung), durch welche Ca-Salze gelöst werden. An der Grenze zur mehr alkalischen Umgebung werden sie wieder gefällt.] R. E. Lg.

Neurath, H., und A. M. Saum-Ithaca, Cornell Univ., **Die Denaturierung von Serumalbumin.** (J. biol. Chemistry **128**, 847, 1939.)

Aus den zahlreichen Arbeiten von N. F. Burk (1930), H. H. Weber (1933) u. a. geht hervor, daß durch 50proz. Harnstofflösung Hämoglobin, Amandin, Myogen, Thyroglobulin dissoziiert werden, während dies bei Serum- und Eialbumin, Pepsin und Gliadin nicht der Fall ist. Anderseits zeigt sich bei der Denaturierung von Proteinen durch Harnstoff und andere Amide eine Zunahme der feststellbaren Disulfid- und Sulfhydrylgruppen, in manchen Fällen auch Koagulation nach Wegnahme des denaturierenden Mittels.

Beim Serumalbumin sinkt die Diffusionskonstante und steigt die relative Viskosität mit steigender Harnstoffkonzentration. Hitzedenaturierung bei Gegenwart von 3 m Harnstoff oder bei p_H 3,2 setzt ebenfalls die Diffusionskonstante herab.

Es ist wahrscheinlich, daß sich das Albuminmolekül unter dem Einfluß des Harnstoffs unter Erhaltung des Molekulargewichts streckt. Im vollkommen denaturierten Zustand scheint das Molekül aus zwei gestreckten Polypeptidketten zu bestehen, die durch Disulfidgruppen zusammengehalten werden.

Beziehungen der Diffusionskonstanten zu den von W. Kuhn (Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 1, 1932) bestimmten Viskositäten sind zwar vorhanden, jedoch muß man hier sehr vorsichtig sein, Molekulargewichtsbestimmungen daraus abzuleiten. R. E. Lg.

Hess, K., W. Wergin, H. Kiessig, W. Engel u. W. Philippoff-Berlin-Dahlem, K. W.-Inst. f. Chem., **Untersuchungen über die Ontogenese und den chemischen Aufbau der pflanzlichen Zellwand.** (Naturwiss. **27**, 622, 1939.)

Während des Streckungsstadiums des Baumwollhaares (Primärwand) ist der geringe Anteil an

Zellulose in gittermäßiger Unordnung, was durch den reichen Anteil an Nichtzellulosestoffen (Wachs, Phosphatide, Eiweiß usw.) bedingt ist. Während der Wandverdickung (Bildung der Sekundärwand) vermindern sich letztere und die Zellulose geht in die Gitterform über. Das geschieht auch bei künstlicher Entfernung der Nichtzellulosestoffe. R. E. Lg.

Rudisill, H., und Hoch, J. H.-Charleston, S. C., Med. Coll., **Wie Röntgenstrahlen Zellen töten können.** (Radiology **31**, 104, 1938.)

H. Fricke (1935) zeigte, daß bei Röntgenbestrahlung von Wasser H und H_2O_2 entsteht. Auf Grund von Untersuchungen an Hefezellen wird vermutet, daß durch H und H_2O_2 das Katalysatorensystem, welches die Zellatmung regelt, gestört wird. R. E. Lg.

Frei, W.-Zürich, Veter.-pathol. Inst., **Neuere Ergebnisse der physikalisch-chemischen Erforschung filtrierbarer Vira.** (Z. Inf.krkh. Haustiere **53**, 253, 1938.)

Die Hoffnungen, welche Frei 1917 auf die Größenbestimmung der Vira durch Ultrazentrifugieren gesetzt hatte, sind inzwischen erfüllt worden. Zur Frage, ob lebend oder nicht, stellt er sich auf den Standpunkt, daß hier keine scharfe Grenze, sondern Übergänge vorhanden sind. Dort stehen die kristallisierten Virusarten.

Ihr autokatalytisches Wachstum wird verglichen mit dem des Nickels bei der Zersetzung des Nickelkarbonyls. Auch die von Gratia und Fredericq beschriebene Vermehrung des Fibrinferments im Plasma gehört hierzu.

Betrachtet man die Vira als Enzyme, so taucht die Frage auf, ob auch bei ihnen das eigentlich Wirksame auf einem kolloiden Träger haftet. Vielleicht ist nur letzterer bei den verschiedenen Virusarten verschieden und bedingt die Spezifitäten, welche auch den von Mittasch beschriebenen anorganischen Mehrstoffkatalysatoren eigentümlich ist. Die Kristallisierbarkeit steht dem nicht im Wege, da auch das aus Hämatin und Globin bestehende Hämoglobin als Kristall gewonnen worden ist. R. E. Lg.

Kuhn, R.-Heidelberg, **Über die Befruchtungsstoffe und geschlechtsbestimmenden Stoffe bei Pflanzen und Tieren.** (Angew. Chem. **53**, 1, 1940.)

Die für die Grünalge Chlamydomonas eugametos maßgebenden Stoffe sind in Bestandteilen des Safrans wiedergefunden worden. 5 Moleküle des Farbstoffs Crocin können 4 Geschlechtszellen beweglich machen. Der Riechstoff Safranal bewirkt die Umwandlung in männliche, der Bitterstoff Pikrocrocin die von weiblichen Zellen. Pikrocin hat im Molekül (im Gegensatz zum Safranal) einen Zucker, der durch ein Ferment gespalten wird, das nur in den männlichen Zellen, und zwar in deren Kernen, enthalten ist. Ist dieses Ferment das Gen der Männlichkeit? R. E. Lg.

Heubner, W., und E. Schreiber-Berlin, Pharmakolog. Inst., **Über die Durchlässigkeit der Zellmembran für Blausäure.** (Biochem. Z. **301**, 219, 1939.)

Sie ist groß. R. E. Lg.

Knapp, E.-Müncheberg, **Mutabilität und physiologischer Zustand.** (Naturwiss. **27**, 839, 1939.)

Bei gequollenen Zellen ist die Häufigkeit der durch Strahlungen ausgelösten Mutationen größer als bei nichtgequollenen Zellen. Hat die Quellung nicht zu lange gedauert, so nimmt die wieder entquollene Zelle den ursprünglichen Zustand der geringeren Empfänglichkeit wieder an. R. E. Lg.

Hesselvick, L.-Upsala, **Eine elektrophoretische Untersuchung an den Proteinen der Augenlinse und des Glaskörpers.** (Skand. Arch. Physiol. **82**, 151, 1939.)

Bestätigung des Befundes von Mörner (1893), daß in der Linse die Globuline α- und β-Kristallin vorhanden sind. Ihre I. P. liegen bei p_H 5,1 und 6,1.

Bei der Elektrophorese des filtrierten Glaskörpers zeigen sich 3 Abgrenzungen. Das am langsamsten Wandernde ist Hyalomukoid. Die anderen verhalten sich wie das Albumin und das γ-Globulin des Blutserums. R. E. Lg.

Hesselvik, L.-Upsala, **Eine elektrophoretische Untersuchung von normalen und pathologischen Körperflüssigkeiten.** (Acta med. scand. [Stockh.] **101**, 461, 1939.)

Im Blutserum hatte Tiselius (1937) bei der Elektrophorese die 4 Banden des Albumins, des α-, β- und γ-Globulins nachweisen können. In den hier untersuchten Körperflüssigkeiten kommen oft nur 3, zuweilen nur 2 Banden vor. R. E. Lg.

Hesselvik, L.-Upsala, **Elektrophoretische Untersuchungen an Ovomukoid.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **254**, 144, 1938.)

Die isoelektrischen Punkte liegen bei folgenden p_H: Submaxillarismuzin 2,5, Hyalomukoid 3,0, Korneamukoid 3,8, Funismuzin 3,8, Ovomukoid 4,5. Letzteres also dicht bei Ovalbumin 4,7. Das Ovomukoid hat demnach nicht den stark sauren Charakter wie die anderen Glykoproteide. R. E. Lg.

Ham, Th. H., und F. C. Curtis-Boston, **Das Verhalten des Plasma-Fibrinogens beim Menschen.** (Medicine **17**, 413, 1938.)

Der Fibrinogengehalt wird kaum beeinflußt durch Ernährungsart, Fasten, Fieber. Der Anstieg bei Infektionskrankheiten ist vergleichbar mit anderen unspezifischen Reaktionen. Er kann unabhängig sein vom Verhalten der anderen Plasmaproteine. R. E. Lg.

Jorns, G.-Jena, Chir. Klin., **Die Entwässerungsbehandlung Hirnverletzter.** (Ther. Gegenw. **1937**, Nr. 9.)

Hirnödem tritt häufig nach Quetschung des Hirns auf. Bei erhöhtem Liquordruck ist Lumbalpunktion das sicherste Mittel. Allerdings haben andere darauf hingewiesen, daß der Liquor sich danach bald wieder vermehrt. Das Gleiche gilt auch für die entwässernde Wirkung der hypertonischen Lösungen. Länger dauernd wird diese im Tierversuch, wenn man den Traubenzucker ersetzt durch eine physiologische NaCl-Lösung mit 6 Proz. Gummiarabikum. Im Tierversuch bewährt sich auch die 3,5proz. Lösung von gereinigtem Polyvinylalkohol von Braun in Melzungen. R. E. Lg.

Kaplan, R.-Müncheberg, K.-W.-Inst. f. Züchtungsforschung, **Zur Frage der physikochemischen Struktur des Chromosoms.** (Naturwiss. **28**, 79, 1940.)

Bestätigung des Befundes von W. J. Schmidt (1938) von der Parallelorientierung der Thymonukleinsäure-Ketten in der Längsrichtung des Chromosoms. Sie besitzen die Fähigkeit der Energieleitung. Da sie nach Signer und Caspersson (1938) mikroskopische Dimensionen erreichen, können sie die Wirkung eines Treffers ziemlich weit verbreiten. R. E. Lg.

Okamura, N.-Okayama, Hygien. Inst., **Über die Isolierung des adsorbierten Adrenalins aus den Blutkörperchen und die Adrenalinbestimmung im Blute.** (Okayama-Igakkai-Zasshi **51**, 1062, 1939.)

Adrenalin wird [wie es fast gleichzeitig auch von Cahen bestätigt wird] sowohl in vitro wie in vivo durch Erythrozyten so stark adsorbiert, daß es durch einmaliges Waschen davon nicht abzutrennen ist. Erst wiederholtes Waschen oder Behandlung mit Kälte, Säuren oder besonders mit Nebennierensubstanz befreit es davon. R. E. Lg.

Okamura, N.-Okayama, **Über die Adrenalinadsorption der Erythrozyten in vitro.** (Okayama-Igakkai-Zasshi **51**, 1087, 1939.)

Diese Adsorption hat die bisher angenommene Zerstörung des Adrenalins im Blute innerhalb 15 Minuten vorgetäuscht. Durch Zerstörung der physiologischen Funktion der Erythrozyten wird die Adsorption verhindert. R. E. Lg.

Okamura, N.-Okayama, **Über die Adrenalinadsorption in vivo und die damit vor sich gehende Regulierung der Adrenalinkonzentration im Blut.** (Okayama-Igakkai-Zasshi **51**, 1227, 1939.)

Die Adsorption an die Erythrozyten schützt injiziertes Adrenalin vor dem raschen Abbau. [Es ist bemerkenswert, daß dieser Schutz gerade an den Sauerstoffspeichern möglich ist. Ref.] R. E. Lg.

Huzella, Th., **Modellversuche zur Entstehung des Fettgewebes.** (Verh. Anat. Ges. **88**, 239, 1939.)

Die feinfaserigen Membranen, welche die Fettzellen umhüllen, lassen sich folgendermaßen nachahmen: Kollagen, welches mit verdünnter Essigsäure aus Sehnen oder Fischblasen herausgelöst war, wurde verrieben mit in Äther gelöstem Fett, Öl oder Talg. Beim Verdunsten des Äthers umhüllen sich die Tröpfchen des letzteren mit feinfaserigen Membranen. R. E. Lg.

Wolpers, C., und H. Ruska, **Strukturuntersuchungen zur Blutgerinnung.** (Klin. Wschr. **18**, 1, 1939.)

Die Elektronenmikroskopie läßt erkennen, daß die in den Lichtmikroskopen sichtbaren Fibrillen aus viel feineren, parallel gelagerten fadenförmigen Mizellen bestehen, die sich in Heftlinien berühren. Der intermizellare Raum zwischen mehreren Mizellen ist erfüllt von Blutflüssigkeit. R. E. Lg.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Wirkungsweisen der Expektorantien.** (Klin. Wschr. **18**, 1543, 1939.)

Die kolloidchemische Seite der Frage war in den umfangreichen Berichten von T. Gordonoff und vieler anderer Forscher kaum beachtet worden. Erst in der letzten Zeit sind sie bei der Ausarbeitung eines neuen Präparats (Expit) stark in den Vordergrund getreten. Es wirkt dadurch lockernd auf das an den Schleimhäuten klebende Muzin, daß es die Oberflächenspannung erniedrigt. Die z. B. in der Textilindustrie benutzten noch stärker kapillaraktiven Stoffe sind hier wegen ihrer Giftigkeit nicht brauchbar. Bei den Saponinen stört außerdem die Inaktivierung durch Cholesterin, bei den Seifen die durch Ca- und Mg-Salze. Dieser oberflächenaktive Stoff muß außerdem in kolloider Lösung sein, damit er nicht durch Eindiffundieren in die Schleimhäute den Ort seiner eigentlichen Wirksamkeit verläßt. R. E. Lg.

Höfer, K., F. Holtz und M. Koinzer-Berlin, **Das Überleben tiefgekühlter Impftumoren.** (Naturwiss. **27**, 275, 1939.)

Tage oder Wochen bei -35° C aufbewahrte Tumorstückchen haben nicht die Fähigkeit, bei $+37^{\circ}$ C als Gewebekultur zu wachsen. Die Überimpfung auf ein Tier gelingt aber. Anscheinend nehmen sie hier einen unspezifischen, kältelabilen Stoff auf, der für das Wachstum notwendig ist. R. E. Lg.

Koizumi, T.-Sendai, **Aktive Resorption (irreziproke Permeabilität) von Cl′ und asymmetrisches Potential an der isolierten Froschhaut sowie die Modifikationen der Anpassung des Frosches an isotonisch verdünntes Meerwasser und an destilliertes Wasser.** (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [IV] **13**, 319, 1938.)

Auch hier wird die 1890 von Reid gefundene aktive Aufnahme von Cl-Ionen — auch gegenüber einem osmotischen stärkeren Gegendruck festgestellt. R. E. Lg.

Koiwa, M.-Sendai, **Beeinflussung glomerulärer Filtration und tubulärer Rückresorption durch p_H-Änderungen des Blutes.** (Tohoku J. exp. Med. **37**, 189, 1939.)

Straubs Angabe (1912), daß Azidose eine Ursache für Urämie sein kann, ist oft bestätigt worden. Hardt (1923) u. a. stellten dann Urämie auch bei Alkalose (z. B. durch zu hohe $NaHCO_3$-Gaben per os) fest. Der Mechanismus ihrer Wirkungen auf die Niere war aber noch unklar.

Sowohl bei intravenösen Gaben von HCl sowie von isotonischer Alkalipufferlösung (p_H 9,32) bei Kaninchen erhielt Koiwa eine Verminderung der Glomerulusfiltration und eine nicht so große Verminderung der Rückresorption. R. E. Lg.

Spreter v. Kreudenstein, Th.-Berlin, Zahnärztl. Inst., **Über die Grenzen der Stoffwechselleistung im Dentin.** (Klin. Wschr. **18**, 992, 1939.)

Sie ist viel geringer als im Knochen, der durch Gefäße und eingestreute Zellen überall zugänglich ist. Das Dentin hat nur feinste Zellausläufer und keine Gefäße. Nur von der Appositionsfläche aus ist Zutritt möglich. Die Aussichten für eine reparatorische Mineraleinlagerung bei Dentinverkalkungsstörungen sind sehr gering. R. E. Lg.

Macovski, E., und E. Macovski-Timisoara, **Untersuchungen über die Permeabilität lebender Membranen I—VIII.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **185**, 309 u. 566, 1937; **188**, 405, **189**, 45, 140 u. 281, 1938; **191**, 628; **192**, 321, 1939.)

Die Untersuchungen über das Eindringen verschiedener Giftlösungen wurde an den Kiemen lebender Fische, daneben auch an Paramaecium caudatum durchgeführt. In vielen Fällen war das Fick'sche Diffusionsgesetz nahezu erfüllt. Bei anderen, z. B. Saponinen, steigt aber die Eindringgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration rascher, als man nach Fick erwarten sollte. Bei kapillaraktiven Stoffen ist in Rechnung zu setzen, daß ihre Konzentration in der Grenzschicht höher ist als in der Flüssigkeit. R. E. Lg.

Rogall, E., **Über den Feinbau der Kieselmembran der Diatomeen.** (Planta **29**, 279, 1939.)

Neben organischer Substanz enthält sie reine SiO_2 (keine Silikate). Röntgendiagramme zeigen, daß die SiO_2 bei rezenten und jungfossilen Diatomeen submikroskopisch-amorph ist, bei älteren Fossilen opalähnlich. [Wo soll da der Unterschied sein? Ref.] Nach dem Glühen findet man Tridymit. R. E. Lg.

Green, L. F., J. F. Mc Carthy und C. G. King-Pittsburgh, **Aufhebung der Atmung und Photosynthese bei Chlorella pyrenoidosa durch organische Verbindungen, welche die Kupferkatalyse aufheben.** (J. biol. Chemistry **128**, 447, 1939.)

Thioharnstoff, Salizylaldoxym usw. wirken in dieser Weise. Durch Dialysieren und Zentrifugieren wird das Hemmende wieder entfernt. R. E. Lg.

Mc Carthy, J. H., L. F. Green und C. G. King-Pittsburgh, **Die Substratspezifität und Hemmungscharakteristik von zwei Kupfer-Protein-„Oxydasen".** (J. biol. Chemistry **128**, 455, 1939.)

Die Feststellung von Kubowitz, daß die „Polyphenoloxydase" der Kartoffel ein Kupferprotein ist, gilt auch für die Oxydase aus der Gurke. Beide werden durch die oben genannten Stoffe inaktiviert. R. E. Lg.

Harkdt, E.-Berlin, Zahnärztl. Inst., **Fluor und Zähne.** (Die Ernährung **4**, 295, 1939.)

Nach Aufhören weiterer F-Zufuhr durch die Nahrung verlieren sich die vorher erfolgten Schädigungen im Knochensystem, die Schädigungen im Zahnschmelz dagegen nicht. — Gefahr durch die Schädlingsbekämpfung von Obstbäumen mit Bariumsilikofluorid. R. E. Lg.

Demerec, M.-Cold Spring Harbour, N. Y., **Chromosomstruktur, gesehen von einem Genetiker.** (Amer. Naturalist **73**, 331, 1939.)

Gene als individuelle Einheiten mit festgelegten Eigenschaften bestehen nicht. Aber ihr Vorhandensein als Teileinheiten der größeren Einheit der Chromosomen, wobei letztere die Eigenschaften der Gene beeinflußt, kann nicht bestritten werden.

Das Chromosom ist aufgebaut aus faserförmigen Chromonemen, deren Struktur dem des ganzen Chromosoms ähnlich ist. Dem Chromonem sind verschiedene Radikale angelagert. Ein Segment des Chromonems mit einer Anzahl von Radikalen bildet eine molekulare Einheit, welche durch ihr biologisches Verhalten sich als Gen kennzeichnet. Die in den genetisch aktiven Einheiten enthaltenen Radikale sind reich an Nukleinsäure. Die Wirksamkeit der Gene ist bestimmt durch ihre eigene chemische Konstitution, die des ganzen Systems und durch den Ort innerhalb des Systems. R. E. Lg.

Northrop, J. H.-Princeton, **Konzentrierung und Reinigung von Bakteriophagen.** (J. gen. Physiol. **21**, 335, 1938.)

Aus einer durch Bakteriophagen zerstörten Staphylokokkus-Reinkultur wird das unaktive Eiweiß durch Bleiazetatfällung und dann durch Trypsinwirkung beseitigt, darauf das Bakteriophagen-Nukleoprotein mit Ammoniumsulfat gefällt.

Diffusionsgeschwindigkeit und Senkungsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge lassen bei der konzentrierten Lösung auf ein Molekulargewicht von 300 Millionen schließen. Da es bei der Verdünnung auf 500000 sinkt, nimmt Northrop an, daß die großen und kleinen Moleküle miteinander im Gleichgewicht stehen.

Das Wachstum der Bakteriophagen soll in ähnlicher Weise erfolgen wie die Vermehrung der Enzyme Pepsin und Trypsin: Das normale, inaktive Protein, welches die Bakterien normalerweise synthetisieren, wird durch Zugabe eines Moleküls Phagusprotein derartig hydrolytisch gespalten, daß neben niedrigmolekularen Bestandteilen wieder ein aktives Phagusprotein entsteht. Hat sich der Vorrat an inaktivem Protein („Prophagus") erschöpft, so beginnt die Bakteriolyse. R. E. Lg.

Leuthardt, F.-Zürich, **Untersuchungen über die Diffusion in Gewebeschnitten. Anwendung auf die Harnstoffbildung in der Leber.** (Biochem. Z. **299**, 281, 1938.)

Verwendet man nicht in der Warburg-Apparatur besonders dünne Gewebeschnitte, so gelangt der Sauerstoff nicht mehr zu den tiefer liegenden Zellen, da er von den darüberliegenden aufgezehrt wird. Die O_2-Versorgung liegt dann ungünstiger als bei der aus den Blutkapillaren. Gleiches gilt auch für die Untersuchung der Harnstoffsynthese aus Ammoniak und Glutamin in Leberschnitten. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab mit der Substratkonzentration. Der Anwendung der Gewebeschnittmethode sind damit gewisse Grenzen gesetzt. Die Aufklärung dieser und mancher anderer Stoffwechselvorgänge wird davon abhängen, ob es gelingt, die Schnitte zu entbehren und das fragliche Fermentsystem auch nach der Abtrennung von der Zellstruktur noch wirsam zu erhalten. R. E. Lg.

Du Vigneaud, V., G. W. Irwing jr., H. M. Dyer und R. R. Sealock-Washington, **Elektrophorese von Präparaten des Hypophysenhinterlappens.** (J. biol. Chemistry **123**, 45, 1938.)

Die Wanderungsgeschwindigkeit zur Kathode ist bei den zwei Anteilen um das 6fache verschieden, so daß die vollkommene Trennung möglich ist, die mit chemischen Mitteln nicht gelingen wollte. Die Wirksamkeiten werden durch die Behandlung nicht abgeschwächt. R. E. Lg.

Arisz, W. H., und Oudman, J.-Groningen, Pflanzenphysiol. Inst., **Absorption und Transport von Asparagin in den Blättern von Vallis neria.** (Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **41**, 810, 1938.)

Mit Asparagin getränkte Agarwürfel wurden auf die eine Seite der Blätter gelegt und nach gewissen Zeiten der N-Anstieg in Abständen vom Agar festgestellt. Die hauptsächliche Beförderung ist eine aktive durch die Zellen, wozu die Atmung die Energie liefern muß. Wird diese unmöglich gemacht, so sinkt der Transport auf einen kleinen Betrag, der auch von der Transpiration der anderen Blatteile abhängig ist. Es ist passive Diffusion bzw. Permeation. Bei der langsamen Wanderung des Koffeins zeigt sich nur letztere. R. E. Lg.

Reinders, D. E.-Wageningen, Bot. Inst., **Der Vorgang der Wasseraufnahme durch Scheiben von Kartoffelknollengewebe.** (Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **41**, 820, 1938.)

Die beträchtliche Wasseraufnahme beruht auf aktiver Zelltätigkeit, die Zutritt von Sauerstoff und teilweises Verschwinden von Stärke voraussetzt. R. E. Lg.

Thimann, K. V., und Ch. L. Schneider, **Die Rolle der Salze, der Wasserstoffionenkonzentration und Agar beim Ansprechen der Hafer-Koleoptile auf Auxine.** (Amer. J. Bot. **25**, 270, 1938.)

Bei Erhöhung der Konzentration des Agar-Gels von 1 Proz. auf 2 Proz. wird bei gleicher Wuchsstoffgabe der Krümmungswinkel verdoppelt. Bei noch größeren Agar-Konzentrationsunterschieden ändert sich auch die Reaktionsart. Bei 1 Proz. Agar tritt die Blackman-artige Kurve auf, bei 4 Proz. die Söding'sche S-Kurve.

[Seitdem C. Neuberg, Mh. Chem. **71**, 46, 1937, im Agar kaltwasserlösliche S-haltige Stoffe nachgewiesen hat, könnte man auf den Gedanken kommen, daß diese mit in den Vorgang eingreifen. Ref.]
R. E. Lg.

Lipman, Ch. B., **Bedeutung von Silizium, Aluminium und Chlor für höhere Pflanzen.** (Soil Sci. **45**, 189, 1939.)

Zugabe von frisch bereitetem SiO_2-Sol zur Nährlösung befördert das Wachstum und die Zunahme des Trockengewichts bei Gerste und Sonnenblume.
R. E. Lg.

Palmquist, E. M., **Die gleichzeitige Bewegung von Kohlehydraten und Fluoreszein in entgegengesetzter Richtung im Phloem.** (Amer. J. Bot. **25**, 97, 1938.)

Bestätigung der von Mason 1936 gemachten Beobachtung. Der Einfluß der Protoplasmaströmung ist nicht so gering, wie ihn Mason angenommen hatte, und kann deshalb zur Deutung herangezogen werden.
R. E. Lg.

Stewart, W. M., **Dehnbarkeit von Zellwandmaterial in Indol-3-Essigsäure.** (Amer. J. Bot. **25**, 325, 1938.)

Modellversuche an toten Pflanzenteilen, auch an Baumwoll- und Hanffasern lassen keine Beziehung erkennen zu den Wirkungen dieses Wuchsstoffes auf lebende Pflanzen. R. E. Lg.

Kuwada, Y.-Kyoto, Coll. Sci., **Verhalten der Chromonematen bei der Mitose. VII.** (Cytologia **9**, 17, 1938.)

Es ist im Schrifttum wiederholt erörtert worden, ob die (z. B. bei Tradescantia) beschriebenen Kleinspiralen wirklich Schraubenwindungen sind oder wellen- und zickzackförmige Faltungen. Das wäre nicht von grundsätzlicher Bedeutung, wenn hier diese Formbildung durch eine anisotrope Hydratation herbeigeführt wird. Wird dann die isotrope Hydratation erreicht, so besteht zwar das Bestreben, sich wieder auszudehnen, zugleich aber eine Hinderung hieran durch die inzwischen stark angewachsene Matrix. Zur Minderung der Spannung werde dem Chromosom erst die Zickzack-, dann die Spiralenform aufgezwungen.
R. E. Lg.

Schramm, G., u. A. Wolff-Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Biochemie, **Über die Cholesterinesterasen und ihre Beziehungen zur Fettresorption und zum Betttransport.** (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **263**, 61, 1940.)

Nach Verzár (1934) kann die Resorption der Fettsäuren aus der isolierten Darmschlinge nicht auf einer einfachen Diffusion beruhen. Nach ihm sollen die gallensauren Salze dafür verantwortlich zu machen sein, die mit den Fettsäuren wasserlösliche Komplexe bilden sollen. Nach deren Diffusion in die Darmwand erfolge Bindung an Glyzerinphosphorsäure, die über die Stufe der Phosphatide schließlich zum Neutralfett führe.

Gegen die erste Phase dieser Reaktion werden auch hier Bedenken geltend gemacht, da zu große Mengen von gallensauren Salzen dafür notwendig wären. Statt dessen wird die Deutung gegeben: Nach Spaltung der Fette durch die Pankreaslipase werden die freien Fettsäuren durch die Cholesterinesterase des Pankreas mit dem im Darm bzw. an der Oberfläche der Darmzellen befindlichen Cholesterin verestert. Dazu sind gallensaure Salze notwendig. Innerhalb der Darmzelle werden diese Cholesterinester durch ein Ferment wieder gespalten. Da für die Resorption des Fettes eine gewisse Cholesterinmenge notwendig ist, wird das Auftreten von Cholesterin auch bei reiner Fettfütterung verständlich. Das Cholesterin läuft über Darm—Lymphe—Blutbahn—Galle—Darm. Hemmung der Fettresorption durch Entfernung der Nebennieren hemmt auch die Cholesterinresorption.

Es muß sich noch zeigen, wie weit das Cholesterin zum Einschleusen bei allen Zellarten notwendig ist. Bei den Erythrozyten treffen die Vorstellungen zu: Im Außenraum, dem Serum, findet sich die esterbildende Esterase. Daher kommt der Cholesterinester der Erythrozytenmembran. Diese Membran ist dynamisch aufzufassen. Denn im Innern der Erythrozyten ist die Wirkung einer esterspaltenden Esterase zu erwarten. R. E. Lg.

Anson, M. L.-Princeton, Rockefeller Inst., **Die Reaktion von Jod und Jodazitamid mit nativem Eialbumin.** (J. gen. Physiol. **23**, 321, 1940.)

„Das Problem, weshalb (z. B. mit der Nitroprussid-Reaktion) mehrere Gruppen (SH-) im denaturierten Albumin in nachweisbarer Form vorhanden sind (nicht aber im nativen) ist eines der Zentralprobleme der Proteinstruktur." Man kann annehmen: I. Im nativen sind die SH-Gruppen zwar frei, aber wenig reaktionsfähig. II. Sie sind überhaupt nicht darin vorhanden. Bei der Denaturierung entstehen sie durch Sprengung der S—S-Gruppen. III. Sie sind (nach Mirsky 1939) vorhanden, aber vor dem Angriff versteckt. Bei der Denaturierung öffnet sich das Molekül. — Die im Titel genannten Reaktionen werden zur Stütze der ersten Deutung herangezogen.
R. E. Lg.

Osterhout, W. J., und J. W. Murray-New York, Rockefeller Inst. f. med. Res., **Verhalten von Wasser in gewissen heterogenen Systemen.** (J. gen. Physiol. **23**, 365, 1940.)

Als Modell für gewisse Vorgänge im Organisierten dient ein stehendes kreisförmiges Rohr; es enthält unten mit Wasser gesättigtes Guajakol. Im linken Schenkel unten eine wässerige Lösung, im rechten destilliertes Wasser. Wird links Trichloressigsäure angebracht, so dringt diese durch die Guajakolschicht und schleppt Wasser von links nach rechts mit. Im darüber stehenden Gasraum geht dafür Wasserdampf von rechts nach links.

Das wird übertragen auf die Verhältnisse in der Niere: Wasser tritt aus dem Blut in die Glomeruli. In den Harnkanälchen findet Rückresorption aus dem Vorharn ins Blut statt. An Stelle des Luftraums müßte eine Membran gesetzt werden, welche durchlässiger für flüssiges Wasser ist als für Säure und Guajakol. Natürlich sind die Verhältnisse in der Niere komplizierter, da sie zur Funktion Energiezufuhr braucht und der hydrostatische Druck im Glomerulus hinzukommt. Trotzdem sei der Vergleich mit dem Modell möglich. R. E. Lg.

Wels, P.-Greifswald, Pharmakol. Inst., **Über eine katalytische Lichtwirkung in der Haut.** (Strahlenther. **66**, 677, 1939.)

Die von P. G. Unna gefundene starke Reduktionskraft der Keimschicht der Haut ist bedingt durch den Gehalt an Thiolen. Bei einem Thiol, nämlich dem Zystin hatten Kögel und Lieben eine Erhöhung der Leukobasenbildung aus Methylenblau gefunden, wenn es belichtet wird. Wels zieht es vor, ungefärbte Lösungen einwirken zu lassen, die bei der durch Licht verstärkten Reduktion farbig werden. Dazu eignet sich der Übergang des Na-Tellurits in schwarzes metalli-

sches Tellur, des schwach gelbgrünen Dehydroindigo in blauem Indigo oder des gelblichen Nitroanthrachinons in rotes Aminoanthrachinon. — Achtete man bisher nur auf die durch Licht herbeigeführten Reduktionen in der Pflanze, so muß man jetzt auch im tierischen Körper darauf achten. R. E. Lg.

Heeren, J. G., und O. Seuberling-Würzburg, **Beitrag zur unterschiedlichen Wirkung von Ultraviolett- und Röntgenstrahlen auf Eiweißkörper.** (Strahlenther. **67**, 130, 1940.)

Im UV werden aus Blutserum Sulfhydryl- und Disulfidgruppen abgespalten, bei Röntgenbestrahlung nicht. R. E. Lg.

Hesse, G., **Über die Natur der Erregersubstanz von Mimosa pudica L.** (Biochem. Z. **303**, 152, 1939.)

Nach Art der chromatographischen Analyse wird die Substanz in einer gewissen Höhe der Al_2O_3-Säule adsorbiert, die sich durch Fluoreszenz im UV auszeichnet. Durch Elurierung dieser Zone mit 2-n Essigsäure gelingt eine Anreicherung auf das 10fache. R. E. Lg.

Hamner, K. C., und J. Bonner, **Photoperiodismus in Beziehung zu Hormonen als Faktoren der Blütenanlage.** (Bot. Gaz. **100**, 388, 1938.)

Untersuchungen über die Umstellung einer kurztägigen Spitzklette auf den Langtag. Empfänger für den Reiz sind ausgewachsene Blätter. Es muß sich um einen diffusiblen Stoff handeln, denn Übertragung ist auch von einer Pflanze auf die andere selbst dann möglich, wenn durch Zwischenlegen von Seidenpapier eine Verwachsung verhindert war. Die Wanderung erfolgt sowohl aufwärts wie abwärts. R. E. Lg.

Günther, P., E. Haagen und F. Gebert-Berlin, Physik.-chem. Inst., **Röntgenbestrahlung eines geschwulsterzeugenden, filtrierbaren Virus.** (Naturwiss. **27**, 858, 1939.)

H. Fricke (1938) hatte die Oxydation von CO und verschiedenen organischen Verbindungen durch Röntgenbestrahlung festgestellt, O. Risse (1929) die Oxydation des H_2O zu H_2O_2. Die vorliegenden Versuche an Gewebskulturen erlauben jedoch nicht den Schluß, daß das geschwulsterregende Agens durch bevorzugte Oxydation inaktiviert wird. Denn die hierzu notwendigen Röntgenenergien waren so groß, daß auch bei normalen Zellen das Wachstum aufgehoben war. R. E. Lg.

Bancher, E., **Mikrurgische Untersuchungen an pflanzlichen Zellkernen. I.** (Biol. generalis Wien **14**, 293, 1938.)

Strugger (1929) hatte gezeigt, daß K-Salzlösungen verschiedener Konzentration auf den Dispersitätsgrad von Karyotin von erheblichem Einfluß ist. Untersuchungen an Allium cepa bestätigen das. Um osmotische Wirkungen kann es sich nicht handeln, da Zuckerlösungen nicht so wirken. In 0,2 mm KCl oder KCNS erweist sich der Inhalt beim Anstechen als halb sol-, halb gelförmig. In 0,4 *m* fließt der ganze Inhalt als Sol aus. Ca-Salze verfestigen dagegen Kernmembran und Toroplasten. R. E. Lg.

Adair, G. S., und A. B. Keys-Cambridge, Engl., **Eine Mikromethode zur Bestimmung der Basen durch Elektrodialyse.** (J. Physiology **81**, 162, 1934.)

In einem kleinen abgeschnittenen Zentrifugengläschen befindet sich unten eine Quecksilberanode mit Stromzuführung aus Platin und darüber die kleine zu untersuchende Serumprobe. In diese senkt man ein gerade abgeschnittenes Rohr mit Kollodiummembran, das mit Quecksilber und darüber mit 0,01 n H_2SO_4 gefüllt ist; in das Quecksilber taucht die kathodische Stromzuführung. 100—250 V Spannung können nach Bedarf über einen Regulierwiderstand angelegt werden. $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ lassen sich so einwandfrei und rasch bestimmen. Ein besonderer abgetrennter Anodenraum zur Erfassung der Anionen ist nicht vorgesehen. Das sich kathodisch bildende Amalgam wird durch die Säure zersetzt. Pr.

Keys, A.-Boston, **Die Bestimmung der Gesamtbasen in Blut und anderen biologischen Flüssigkeiten nach der Elektrodialysenmethode von Adair und Keys.** (J. biol. Chemistry **114**, 449, 1936.)

Die Angaben der älteren Arbeit werden unterbaut. Als Membranen werden Cellophan 300 von Du Pont an Stelle des Kollodiums empfohlen. Das Hg muß rein sein und im Hg-Fallrohr über HNO_3 weiter gereinigt werden. Neben den Alkalimetallkationen lassen sich $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ annähernd genau erfassen. Pr.

Joseph, N. R., und W. C. Stadie-Philadelphia, Penna, **Die gleichzeitige Bestimmung der gesamten Basen und des Chlorids am gleichen Serummuster mittels Elektrodialyse.** (J. biol. Chemistry **125**, 795, 1938.)

Der Mikro-Elektrodialysator für etwa 5 ccm einer 10proz. Serumlösung ist konzentrisch angeordnet (wie bei dem ursprünglichen Apparat von Reiner; Ref.); die Cellophanmembranen Nr. 300 von Du Pont sind auf Glaszylinder aufgespannt. Die Anodenzelle wird durch das äußere Becherglas gegeben und enthält eine 0,05 n essigsaure 3proz. Glukoselösung, in der das ausgeschiedene Chlor zu Cl' reduziert wird. Auf der Kathodenmembran ist Quecksilber aufgeschichtet, über welchem sich 0,1 n HCl befindet, das sofort das sich bildende Amalgam zerlegt. Auf diese Weise werden die Alkali·- und Cl'-Ionen quantitativ analytisch gewonnen, ohne daß Eiweiß den Mittelraum verlassen kann. Die Erfassung der Elektrolyte geschieht azidimetrisch durch Titration. (Die Anordnung mit den konzentrischen Räumen und der Anode außen sowie die Art der Beschickung der Endkammern scheint eine ungewöhnlich geschickte und glückliche Lösung des analytischen Elektrodialyseproblems zu sein. Interessant wäre es zu prüfen, ob sich dieses Verfahren auch für präparative Zwecke eignet. Ref.). Pr.

Oster, R. H., **Elektrodialyse von Cl' aus Gewebe. I.** (J. biol. Chemistry **131**, 13, 1939.)

Elektrodialysator nach Bild. Membranen von Du Pont de Nemours. Auf Kathodenseite Hg zur Aufnahme des Alkalimetalls. 1—5 g Gewebe in 20 ccm H_2O in Mittelkammer. 110 V. Der Cl'-Gehalt ist ähnlich wie der durch Veraschung bestimmte. Pr.

Oster, R. H., und W. R. Amberson, **Elektrodialyse von Cl' aus Gewebe. II.** (J. biol. Chemistry **131**, 19, 1939.)

Aus Muskel wird Cl' schneller abdialysiert als aus Gehirn, Magen, Pankreas usw. (von Hunden). Wahrscheinlich ist ein Teil des Cl' im Gehirn interzellular festgehalten. Da das auch bei Gehirnbrei der Fall ist, ist ein Teil vermutlich sogar organisch gebunden. Pr.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Germer, L. H., und K. H. Storks-New York, **Identifizierung von Aluminiumoxydhydrat-Filmen. Wichtig bei der Verhütung von Silikose.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 583, 1939.)

Aluminiumpulver hat sich als wirksames Hilfsmittel zur Bekämpfung der Silikose erwiesen. Durch Untersuchung feinster $Al(OH)_3$-Filme von 250 Å Dicke mittels Elektroneninterferenz scheint es erwiesen, daß sich bei dem für Körperflüssigkeiten üblichen p_H, jedenfalls weit über $p_H = 4$, auf den Quarzpartikeln eine feine Haut von Aluminiumoxydhydratgallerte bildet, wenn metallisches Aluminium zugegen ist. Die Annahme wird durch eine typische Farbreaktion mit Aurintrikarbonsäure unterstützt. Durch Alterung geht das amorphe Hydroxyd in Boehmit = α-Monohydrat über, welches unwirksam ist. Pr.

Scharrer, L.-München, Physik. Univ.-Inst., **Kondensation von übersättigten Dämpfen an Ionen.** (Ann. Physik [5] **35**, 619, 1939.)

Es hieß bisher, Wasserdampf sei der einzige Dampf, der sich leichter auf negativen als auf positiven Ionen kondensiert. Nun kommt (im Gegensatz zu einer Angabe von Donnan, 1902) das Chlorbenzol hinzu. Äthyl- und Methylalkohol sowie Chloroform kondensieren an den positiven Ionen etwas früher. Bei Benzol und Tetrachlorkohlenstoff besteht kein Unterschied. Die prozentische Differenz der Übersättigungen für positive und negative Ionen, ohne Rücksicht darauf, welche von beiden die größere ist, steigt mit zunehmendem Dipolmoment stetig an. R. E. Lg.

Ruyssen, R. G.-Gent, Univ., **Über die Beständigkeit und die Eigenschaften der Aerosole.** (Natuurwetensch. Tijdschr. **21**, 159, 1939.)

Übersicht über das Schrifttum, Teilchengröße, Entstehung (auch photochemisch), künstliche Zerstörung (auch durch Ultraschall). R. E. Lg.

Beischer, D.-Stuttgart, T. H., **Abscheidungsformen des Eisens bei der thermischen Zersetzung von Eisenpentakarbonyl in Gasphase.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 310, 1939.)

Bei Gegenwart von viel N_2 bilden sich unterhalb des Curie-Punktes (700° C) Fe-Keime von 10^{-5} cm, die sich magnetisch zu Fäden von 10^{-2} cm Länge und $2 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke zusammenlegen. Bei Gegenwart von wenig N_2 ist Keimwirkung der Primärteilchen auf das mit Fe übersättigte Gas vorhanden und sie wachsen zu kleinen Kugeln an. R. E. Lg.

Kohlschütter, V., und K. Dürrenmatt-Bern, Chem. Inst., **Prinzipien der genetischen Stoffbildung. XI. Stoff-Formung im Gasmedium.** (Helv. chim. Acta **22**, 457, 1939.)

Bestätigung des Befundes von V. Kohlschütter und C. Ehlers, daß die Teilchengröße eines Kondensats wesentlich von Gasart und Druck abhängt: Bei höherem Molekulargewicht des Gases und zunehmender Dichte nimmt die Dispersität des Kondensats zu.

Durch größere Gasmoleküle wird die Verdampfung der Metalle und anderseits die Kondensation gehindert. Außerdem bleiben die Metallatome länger schweben, so daß sie weiter vom Verdampfungsort fortgetragen werden.

In bezug auf die Kristallisation kombinieren sich die Wirkungen des Molekulargewichts und des Gasdrucks, indem sie die Übersättigung beeinflussen und hemmend auf die Kristallisation wirken.

Kugelzonen entstehen auf dem Umweg über den flüssigen Zustand, so daß sie streng genommen nicht auf Kristallisation aus der Gasphase zurückzuführen sind.

Mit dem Übersättigungsgrad steigt die Neigung zur Unregelmäßigkeit der Kristallausbildung, weil zu viele Keimneubildungen hinzukommen. R. E. Lg.

Naeslund, C.-Stockholm, Karolin. Inst., Dep. Hyg., **Die Verhinderung von Silikose: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung gewisser nicht-silikatischer Staube und Kieselsäure bei der Entstehung und Entwicklung von Silikose.** (J. of ind. Hyg. Toxicol. **22**, 1, 1940.)

Die bei Tieren künstlich herbeigeführte Silikose wird durch chemisch inaktive Stoffe wie Kohle [auch Glaspulver wird dazu gerechnet] nicht verhindert. Alkalien wie Na_2CO_3 oder $Ca(OH)_2$ [auch Zementstaub ist hier wohl unterzubringen] haben oft dadurch irregeführt, daß sie durch Begünstigung von Infektionen der Lunge zum Tode führten. Bemerkenswert ist die schützende Wirkung von Aluminiumstaub nach Robson, Irwin und Denny (1937). Aber es ist noch Vorsicht notwendig, wenn man die Tierversuche auf den Menschen übertragen will. Fe- und Mg-Staub wirken viel schwächer als Al. R. E. Lg.

Naeslund, C-Stockholm, Karolin. Inst., Hyg. Abt., **Ein Beitrag zur Frage der Technik bei experimenteller Silikose sowie eine Untersuchung über den Wert der Trachealsonde für das Studium der Staubwirkung in der Lunge.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 414, 1939.)

Die Tierversuche mit dem 1885 von Arnold eingeführten Staubkäfig erfordern lange Zeiten. Durch Erhöhung der Staubmenge hat man diese nicht erheblich abkürzen können. Subkutane und intravenöse Gaben sind allzu verschieden von der Einatmung. E. H. Kettle (1932) hat in Flüssigkeit suspendierten Staub intratracheal eingeführt. Hier bringt die Flüssigkeit ungewöhnliche Verhältnisse. Naeslund bläst mit einer Sonde trockne Staubarten intratracheal ein. Die Erfolge sind dann mit denen im Staubkäfig vergleichbar, wenn man nicht zu viel Staub auf einmal einführt, sondern 1 oder 2 Tage zwischen mehrere kleinere Zuführungen legt. R. E. Lg.

Ehrismann, O.-Berlin, Hyg. Inst., **Über die Schädlichkeit von Aluminiumstaub bei der Aufnahme durch die Atemwege.** (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **122**, 166, 1939.)

Wenn Koelsch (1933) das Einatmen von Bronzefarben aus Cu, Zn, Sn und Al als ungefährlich hinstellte, so konnte darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Teilchen verhältnismäßig grobkörnig waren, so daß sie nur zum Teil in die tieferen Atmungsorgane gelangten.

Tierversuche mit feinem Aluminiumstaub ergaben dessen Unschädlichkeit. R. E. Lg.

Friess, H., und H. O. Müller-Berlin, Siemens u. Auer AG., **Staube und Rauche im Übermikroskop.** (Gasmaske **11**, 1, 1939.)

Bei der Voraussetzung, daß die feinsten Teilchen gewerbehygienisch am gefährlichsten sind, kann man sich mit dem geringen Auflösungsvermögen der optischen Instrumente nicht begnügen. Das Elektronenmikroskop wird notwendig.

Eine solche Aufnahme zeigt, daß Asbest auch bei sehr weitgehender Mahlung die Faserstruktur behält. Unter den Rauchen zeigen TiO_2 und Fe_2O_3 schon im ganz jungen Zustand dendritische Aggregationen, welche auch bei großer Kleinheit der Primärteilchen einen Durchtritt durch die Gasmaske unmöglich machen. [Die von P. Thiessen gegebenen Deutungen dieser Aggregationen sind hier nicht erwähnt.] Andere Rauche eignen sich deshalb besser zur Gasmaskenprüfung als die Staube, weil ihre Teilchen leichter in gleicher Größe zu erhalten sind. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Mehl, R. F., und F. N. Rhines-Pittsburgh, Carnegie Inst. Techn., **Gleichzeitige Diffusion von Nickel und Silizium in Kupfer.** (Amer. Inst. Min. Metallurg. Engin., Techn. Publ. **1939**, Nr. 1072.)

Die Untersuchung wurde unternommen, um festzustellen, ob z. B. bei Ni und Si im geschmolzenen Zustand vorübergehende chemische Bindungen eintreten. Diese werden dadurch wahrscheinlich gemacht, daß das langsam eindiffundierende Ni die Geschwindigkeit des Eindringens des (allein rasch diffundierenden) Si in Cu bei 800 und 1000° C wesentlich vermindert. R. E. Lg.

Vernon, W. H. J., und E. G. Stroud, **Die direkte Oxydation des Zinks.** (Angew. Chem. **52**, 660, 1939.)

Nach frischem Abschmirgeln enthält die Oberfläche eine kleine Menge ZnO, die amorph zu sein scheint. Beim Erhitzen verstärkt sie sich zu einer zusammenhängenden Schicht, die so widerstandsfähig sein kann, daß sie wie ein Behälter für das darin geschmolzene Metall wirkt. Dieser Film verhindert auch die Verflüchtigung des Zn bei Temperaturen unter 400° C, während sie bei Abwesenheit von O_2 schon viel tiefer erfolgt. R. E. Lg.

Menzer, G.-Berlin-Dahlem, **Durch Schleifen erzeugte Metallorientierung an der Oberfläche von Messing.** (Angew. Chem. **52**, 717, 1939.)

Diese offenbarte sich bei der Elektronenbeugung. Allerdings sind es immer nur wenige Punkte. Daneben zeigt sich ein Gleiten einzelner Messingteilchen. Damit kommt es wie beim Polieren zur amorphen Beilby-Schicht. Das bisher beim Schleifen angenommene Herausbröckeln wurde also nicht beobachtet. R. E. Lg.

Schulze, R.-Berlin, Kabelwerk AEG, **Das Löten von Leichtmetallen.** (Aluminium **1939**, Heft 10.)

Viele Mittel sind dazu empfohlen worden. Aber fast immer verhinderte die auf dem Al oder seinen Legierungen vorhandene Oxydhaut einen wirklichen metallischen Kontakt und damit ein Haften des Gelöteten. Deshalb wird eine Vorbehandlung mit einer Legierung vorgeschlagen, die in der Hauptsache eine eutektische Al-Zn-Legierung ist, welcher Sn und Cd zur Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 300° C zugesetzt sind. Dadurch wird eine Zerstörung der Oxydhaut ermöglicht, ohne daß das Metall selbst leidet. Etwas P ist zugesetzt, um die Viskosität herabzusetzen und die Bindung mit dem Al zu erleichtern. Nach dieser Art „Beizung" erfolgt das eigentliche Löten mit dem gewöhnlichen Sn-Lot. R. E. Lg.

Beerwald, A.-Stuttgart, K. W. Inst. Metallforschg., **Diffusion verschiedener Metalle in Aluminium.** (Z. Elektrochem. **45**, 789, 1939.)

Die Diffusionsgeschwindigkeit bei etwa 500° C steigt 1. beim Kleinersein des Atomradius, 2. mit der Vergrößerung des Unterschiedes in der Valenzelektronenzahl bei Grund- und diffundierendem Metall, 3. mit der Verminderung der Sättigungskonzentration des Mischkristalls. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Zschacke, F. H.-Bernburg, **Über Entglasungserscheinungen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 522, 1939.)

Auf dem Boden einer Grünglaswanne zeigten sich in gewissen Abständen voneinander streifenförmige Entglasungszonen im sonst noch unentglasten Glas. Es handelt sich um die Kristallisation von Schlieren, die vergleichbar ist mit den Kluftfüllungen der Mineralogen. Wie beim Asbest stehen die Kristallite senkrecht zur Schlierenachse. R. E. Lg.

Long, B., **Über das Haftvermögen von Aluminium auf Glas.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **72**, 527, 1939.)

Mit der Spritzpistole zerstäubtes geschmolzenes Al bildet Oxydhäutchen um jedes Tröpfchen, welche in der Oberfläche des davon betroffenen Glases Kratzspuren hinterlassen, indem diese Häutchen dabei zerrissen werden. In diesen Kratzspuren verankert sich das Metall. R. E. Lg.

Biscoe, J., C. S. Robinson jr. und B. E. Warren, **Röntgenuntersuchung von Borsäure-Kieselsäure-Gläsern.** (J. Amer. ceram. Soc. **22**, 180, 1939.)

Das dem SiO_2-Glas zugefügte B-Atom geht als Ersatz des Si-Atoms in das räumliche Netzwerk ein, während das Na-Ion in die Hohlräume des Gitters tritt. Der gleichzeitig zugebrachte O erzeugt Risse im Si—O-Netzwerk. R. E. Lg.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Der Aggregatzustand des Glases.** (Glastechn. Ber. **17**, 269, 1939.)

Seit G. Tammann (1922) nur die vollkommenen Kristallgitter als „fest" bezeichnete, mußte mancher Widerspruch zwischen dem allgemeinen Sprachgebrauch und der Ausdrucksweise der Wissenschaft auftreten. Denn 1 cm dicke Einkristalle von Metallen „flossen" allmählich wie eine Siegellackstange unter dem Einfluß der eigenen Schwere, während die — nach Tammann — unterkühlte Flüssigkeit Glas das nicht tut. [Erst nachträglich hat Rayleigh (Nature [London] **145**, 29, 1940) zeigen können, daß ein 3 mm dickes Kronglas nach der Interferenzmethode eine schwache permanente Durchbiegung anzeigt, wenn es 20 Monate lang einer Zugspannung von mehreren kg ausgesetzt worden war.] Zur Verwirrung im Sprachgebrauch mußte die Tatsache beitragen, daß die Metallographen von einer „Verfestigung" der Metalle durch Gitterstörung sprechen.

Im Anschluß an ein Schema von E. Berger (1927) wird die Wichtigkeit der Polydispersität betont: Bei sinkender Temperatur vermindern sich immer mehr die zwischen den gröberen Teilchen liegenden, sehr kleinen (bis zu molekularen), welche bei höheren Temperaturen die Verschiebbarkeit der Teilchen veranlaßt hatten, und die man gewissermaßen als flüssig ansehen kann. R. E. Lg.

Boesler, W.-Leuna, **Die Entwicklung und der heutige Stand des I. G.-Hydrierverfahrens.** (Chemiker-Ztg. **64**, 81, 1940.)

Die Arbeit zeigt die Entwicklung des Verfahrens zur Herstellung des Leunabenzins seit 1913, fußend auf den Arbeiten von Bergius und von Pier. Die Druckhydrierung von Rückständen des Erdöls und von Teeren unter Zusatz von allen möglichen Kohlearten verläuft, je nach dem angewandten Material, bei Drucken bis zu 700 Atm. Die erforderlichen Katalysatoren sind vergiftungsfest insbesondere gegen S. „Schon bei 200° C lagert sich mit geeigneten Katalysatoren H an ungesättigte Anteile des Öles an. Bei 300° C können O, N und S entfernt werden ... Bei weiterer Steigerung der Temperatur setzt die Spaltung der C—C-Bindungen ein; man erzeugt z. B. so Benzine aus Mittelöl, und bei 500° C und darüber ist es möglich, wasserstoffarme Produkte, z. B. Aromaten, zu erhalten und Dehydrierreaktionen zu erzielen." Die Arbeit der Benzingewinnung verläuft in zwei Stufen: der Sumpfphase und der Gasphase. In der Sumpfphase wird in Gegenwart eines im Kohle-Öl-Brei fein verteilten Katalysators eine Reduktion und Spaltung der Asphalte zu Ölen besorgt, das erzeugte Produkt ist vorwiegend Mittelöl; bei der thermischen Spaltreaktion verhindert der Katalysator eine Rückpolymerisation ungesättigter Zwischenprodukte in Pech und Koks. In der Gasphase sind die Katalysatoren in starrer Form angeordnet, diese haben den entscheidenden Einfluß auf den Ablauf der Hydrierung der in der Gasphase gegenwärtigen Mittelöle zu Benzin.

Der technische Prozeß wird an Hand von Bildern eingehend erläutert. Kohle und Öl werden zu Brei angerieben und in die Hochdrucköfen der Sumpfphase gepreßt. In beiden Phasen verlaufen die Prozesse exothermisch und erfordern eine Anwärmung vor Reaktionsbeginn, aber eine Kühlung durch Wärmeaustausch im Reaktionsverlauf. (Der Angriff der Eisenkonstruktionen durch S wird durch Legierung des Eisens mit verdampftem Zn verhindert.) Die Erzeugnisse des „Kohleofens" werden im Heißabscheider in dampfförmige und flüssige Anteile getrennt, letztere enthalten die Kohlenasche. Das Öl und der Wasserstoff werden in den Kreislauf zurückgeführt. Im „Benzinofen" werden die Mittelöldämpfe in Benzin übergeführt. Was im Heißabscheider und beim Austritt aus dem Benzinofen dampfförmig geblieben ist, wird niedergeschlagen, von Wasserdampf befreit und in Kolonnen in Benzin, Mittelöl und etwaiges Schweröl zerlegt. Die Benzinierung des Mittelöls in der Gasphase gelingt in einem Arbeitsgang zu etwa 80 Proz. Die überschüssigen H_2-Mengen belaufen sich auf mehrere zehntausend cbm/Std., die in Kolbenpumpen bei Drucken zwischen 200 und 700 Atm. umgepumpt werden müssen. Die Gaswäscher zur Abscheidung von leichten Kohlenwasserstoffen und H_2S verarbeiten jeder einzeln 100000 cbm/Std. unter Hochdruck. Die bei Entspannung sich abscheidenden „Abstreiferöle" geben bei > 50 Atm. hauptsächlich H_2, bei < 50 Atm. neben Gasbenzin Butan und Propan ab, die als Treibmittel gewonnen werden. Die Raffination der Öle und Benzine ist bei diesem Prozeß einfach; durch Waschen mit NaOH werden H_2S und die geringen Phenolmengen entfernt. — Das Verfahren ist vielseitiger Abwandlung fähig; nach 12jähriger großtechnischer Anwendung ist es jetzt zur Reife entwickelt. Pr.

d) Photographie.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Übersättigte Lösungen von metallischem Silber. I, II.** (Z. wiss. Photogr. **37**, 218 u. 259, 1938.)

Beim Eindringen von $AgNO_3$ in $FeSO_4$ enthaltende Gelatinegallerten (im Reagensglas) konnten scharfe Bänderungen des Ag-Niederschlags erhalten werden. Ein Schluß auf Übersättigung des Silbers war jedoch nicht erlaubt. Denn es bestand die Möglichkeit einer Formkatalysatorwirkung: Daß zuerst das verhältnismäßig lösliche Ag_2SO_4 Bänder bildete, und daß diese dann erst reduziert wurden. Beim Ferronitrat fiel diese Art der Irreführung weg. Und trotzdem treten bei richtigen Konzentrationsverhältnissen rhythmische Fällungen des Silbers auf, die auf eine außerordentlich hohe Übersättigungsmöglichkeit hinweisen. [Noch weitere Abstände wurden bei monatelangem Abwarten beim Eindringen von $AgNO_3$ in formaldehydhaltige Gelatine erhalten. Klare Zwischenräume von über 1 cm zwischen dichten Goldlagen traten in SiO_2-Gallerten bei einer Abänderung der Versuche von E. Hatschek (Kolloid-Z. **10**, 265, 1912) ein, in dessen schönen Abbildungen nur eine Aufeinanderfolge verschiedenfarbiger Goldzonen, nicht aber die hier entscheidenden ungefärbten Zwischenräume zu erkennen sind.] R. E. Lg.

Trivelli, H. A. P., und W. F. Smith-Rochester N. Y., USA., Kodak Research Lab., **Empirische Beziehungen zwischen Empfindlichkeit nach Hunter und Driffield und durchschnittlicher Korngröße bei photographischen Emulsionen.** (Photographic J. **1939**, 463.)

Emulsionen wurden verglichen, in denen der Ag J-Gehalt, die Reifungszeit, die Gelatinesorte und die Entwicklungszeit gewechselt worden war. Meist ist die Proportionalität zwischen Korngröße und Empfindlichkeit vorhanden. Sie fehlte jedoch bei einer Gelatine mit wenig Reifungskörpern, ferner bei sehr grobkörnigem reinem AgBr. Bei letzteren ist wahrscheinlich die Empfindlichkeitsverteilung im Innern des Korns die Ursache der Abweichung. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer-Jena, **Gerbung und Anfärbung.** (Photogr. Ind. **37**, 464, 1939.)

Die Abschwächung der Entwickelbarkeit („Keimisolierung") durch eine saure Metol-Lösung ist stärker bei einer ungegerbten als bei einer mit Chromalaun gegerbten Halogensilberschicht. Daß eine Adsorption von Chromhydroxyd an das Halogensilberkorn die Ursache sei, ist unwahrscheinlich: Vielmehr hemmt die Gerbung die Diffusion des Metols in der Gelatine und damit den Zutritt zum Halogensilberkorn. Das zeigt sich auch an der geringeren Aufnahme von Farbstofflösungen. Es ist der Pinatypie-Effekt. R. E. Lg.

v. Ardenne, M.-Berlin, **Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung.** (Z. Physik **114**, 379, 1939.)

Mit bindemittelfreien AgBr-Schichten ist eine mehrfach größere optische Auflösung zu erzielen als mit bindemittelhaltigen. Bei den Schumann-Platten der Agfa ist das Haften des AgBr-Korns bedingt durch eine Gelatineschicht zwischen Korn und Glas. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Stather, F., und H. Herfeld-Freiberg i. Sa., **Einfluß der Gerbart auf Zusammensetzung, Festigkeitseigenschaften und Abnutzungswiderstand des Leders in verschiedenen Schichten.** (Collegium **1939**, 609.)

Nach Chromgerbung ist der Gehalt an Cr_2O_3 in den äußeren Schichten höher als in den inneren. Das ist um so ausgesprochener, je höher die Konzentration der Gerbbrühen oder je basischer sie bereits zu Beginn der Gerbung waren. Das wird dadurch gedeutet, daß die am stärksten adstringierend wirkenden Anteile der Brühe von den Proteinen der äußeren Schichten festgehalten werden und deshalb nicht ins Innere gelangen. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Blake, J. T., und P. L. Bruce, **Wirkung des Lichtes auf unvulkanisierten Kautschuk.** (Gummi-Ztg. **53**, 10, 1939.)

Das Klebrig- und sogar Flüssigwerden im UV ist großenteils zurückzuführen auf einen Russel-Effekt, d. h. auf Entstehung von Peroxyden. E. R. Lg.

Roelig, H.-Leverkusen, **Technische Anwendungen von Buna in der chemischen Industrie. II. Hartgummi aus Buna.** (Chem. Fabrik **12**, 481, 1939.)

Buna S und Zahlenbuna lassen sich gut auf Hartgummi verarbeiten. Bei den anderen Bunasorten ist die Entwickelung noch nicht abgeschlossen. — Die chemische Festigkeit ist im wesentlichen dieselbe wie bei Hartgummi aus Naturkautschuk; bei quellenden Agenzien ist Buna-Hartgummi überlegen. Die Hitzebeständigkeit und die Stoßfestigkeit sind bei Hartgummi aus Buna S günstiger wie bei dem aus Naturkautschuk. — Beim Auskleiden von Metallapparaten liegen verarbeitungstechnisch beim Buna-Hartgummi neuartige Verhältnisse vor, die besonders beachtet werden müssen. — Formstücke aus Buna-Hartgummi haben sich besonders in der Kunstseideindustrie bewährt. Pr.

Lunn, R. W.-Leyland, Engl., **Charles Goodyear, 1800—1860.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1191, 1939.)

Biographie des Erfinders der Vulkanisation. Pr.

Glidden, A. A.-Watertown, Mass., **Thomas Hancock.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1193, 1939.)

Biographie. Entdeckung der Mastifikation, Latexverarbeitung, Vulkanisation. Pr.

Babcock, E. B.-Akron, Ohio, **Was ist Vulkanisation?** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1196, 1939.)

Beschreibung der Entdeckung. Pr.

Gibbons, W. A.-Passaic, N. J., **Die Kautschukindustrie, 1839—1939.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1199, 1939.)

Historische Skizze der Industrie. Plantagenkautschuk. Wissenschaftliche Arbeit bis 1890. Strukturforschung. Theorie der Vulkanisation. Beschleuniger. Zusatzstoffe. Mischungsverhältnisse und mechanische Verstärkung. Antioxydantien und Alterungsfestigkeit. Latexverwendung. Synthetische kautschukähnliche plastische Stoffe. Autobereifung. Pr.

Litchfield, P. W.-Akron, Ohio, **Die Stellung des Kautschuks in der modernen Zivilisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1209, 1939.)

Technische und häusliche Anwendungen. Entwickelung des Autoreifens. Zukünftige Möglichkeiten bei schweren Maschinen, plastischen Stoffen usw. Pr.

Hauser, E. A., und J. R. Brown-Cambridge, Mass., **Chemische Reaktionen während der Vulkanisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1225, 1939.)

Bei der Kautschukvulkanisation mit S ohne Beschleunigerzusatz sättigt S die Doppelbindungen ab. In Gegenwart von Beschleunigern wird mehr als 1 S je Doppelbindung aufgenommen; wahrscheinlich tritt hierbei eine Dehydrogenisation zusätzlich auf. Diese Reaktion ergibt Produkte erhöhter Zugfestigkeit. Die Übervulkanisation ("overcure") beruht auf eintretender Sauerstoffreaktion, nachdem der meiste Schwefel schon reagiert hat. Eine Änderung der durch die Vulkanisation bedingten Struktur tritt dabei nicht notwendigerweise auf. Jedenfalls sinkt dadurch aber die Zugfestigkeit stark ab. Die Versuche umfaßten auch solche mit einer Mischung mit Beschleuniger, jedoch ohne S (Zusatz von Thiuramdisulfid). Pr.

Roberts, G. L., und E. G. Emmert, **Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ruß auf seinen elektrischen Widerstand.** (Rubber Age [New York] **46**, 159, 1939.)

In einer Röhre wird Ruß zusammengepreßt und nach Anlegung von Elektroden der Ohm'sche Widerstand gemessen. Die Widerstand/Preßdruck-Kurve zeigt einen scharfen Abfall von 0—10 Pfund Druck, um dann asymptotisch abzuklingen. Die Rußteilchengröße beeinflußt den elektrischen Widerstand am meisten, er nimmt mit sinkender Teilchengröße zu. Eingeschlossene Gase beeinflussen den Widerstand außerordentlich, desgleichen Feuchtigkeit.

Bei Prüfmessungen muß gleicher Druck, gleiche Teilchengröße, Entfernung von Feuchtigkeit und Gasen beachtet werden. Ueberreiter.

Engel, R. A., **Moderne Antiseptika für die Kautschukindustrie.** (Rubber Age [New York] **46**, 163, 1939.)

Eine präparierte Kautschukprobe zeigt im Gegensatz zu einer nicht behandelten ihre Festigkeit gegen Staphylococcus turens. Die Wichtigkeit solcher desinfizierenden Zusätze zur Herstellung antiseptischer Gummiartikel liegt auf der Hand. Ueberreiter.

Fowler, D. E., und W. Thompson, **Prüfmethoden für Latex, Latexartikel und künstliche Kautschukdispersionen.** (Rubber Age [New York] **46**, 223, 1940.)

Es werden die analytischen Prüfmethoden beschrieben zur Feststellung von: Gehalt an Grundsubstanz, Ammoniak oder anderen Alkalien, wasserlöslichen Anteilen, p_H und KOH-Zahl, Oberflächenspannung, Kupfer- und Mangangehalt, Schwefelwasserstoff, Koagulation und Sedimenten. Ueberreiter.

Grange-Neyrand, J., **Thermoplastische Harze aus depolymerisiertem Kautschuk.** (Rev. gén. Matières plast. **15**, 228, 260, 1939.)

Die Herstellung und Anwendungsweise dieser Artikel wird beschrieben. Ueberreiter.

Lichtenberger, L., und M. Naftali, **Bemerkung über die Einwirkung von Pyridin auf Chlorkautschuk.** (Rev. gén. Matières plast. **15**, 256, 1939.)

Je nach der Leitung der Reaktion kann Gelbildung oder die Abscheidung einer quaternären Pyridiniumverbindung erzielt werden. Ueberreiter.

Kemp, A. R., und H. Peters-New York, Bell Telephone Lab., **Molekulargewicht von Sol und Gel im rohen Heveakautschuk.** (J. physic. Chem. **43**, 1063, 1939.)

In einer vorangehenden Arbeit (J. physic. Chem. **43**, 923, 1939) gaben Verff. ein Extraktionsverfahren an, um löslichen vom unlöslichen Kautschuk zu trennen; diese Methode wird erneut ausgewertet.

n-Hexan wird als das geeignetste Lösungsmittel erprobt, Tetralin und Benzin besitzen große Nachteile. Die Arrheniusgleichung $M = \log_{10} \eta_r \cdot 10^4$ wird den Tatsachen besser gerecht als Staudinger's Gleichung. Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt der Anteil des in Lösung gehenden Kautschuks ab, Sol-Kautschuk vom Molekulargewicht 210000 ist praktisch unlöslich und diffundiert äußerst langsam in das Hexan. Das mittlere Molekulargewicht des Sol-Kautschuks schwankt von 60000 bis 210000; Gel-Kautschuk hat ein Mol-Gewicht von über 210000.

Mahlen bricht die Ketten verbunden mit Oxydation zu kleineren Makromolekülen, die aber einheitlicher sind.

Polare Lösungsmittel, wie abs. Alkohol, setzen die Viskosität in Hexan herab; Gel-Kautschuk wird dadurch peptisiert. Das peptisierte Gel wird durch Entfernung des peptisierenden Agens wieder unlöslich.

Diese an sich bekannten Tatsachen erörtert Verf., ohne sich zu einer bestimmten Erklärung zu bekennen, die Arbeit bringt daher vor allem einen Zuwachs an sehr exaktem Meßmaterial. Ueberreiter.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Mc Lean, D. A., und L. A. Wooten-New York, **Kationenaustausch in zellulosehaltigem Material.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1138, 1939.)

Säure wird von verschiedenen Zellulosesorten und Papieren aufgenommen, je nach Art und Vorbehandlung mehr oder weniger. Mit Säure vorbehandelte Stoffe wie Filterpapier und Watte reagieren am schwächsten, Zellulose aus Jute ("Kraft paper" = kräftiges Packpapier) viel stärker als solche aus Leinen. Es konnte gezeigt werden, daß es sich um reine Basenaustauschreaktionen handelt. Diese können die analytische Untersuchung des Aschegehalts beeinflussen. Mit richtig aktiviertem Jutezellstoff läßt sich Wasser enthärten. Aus HCl wird das H^+ gebunden, das Cl^- nicht. Die Austauschkapazität hat mit der α-Zellulose nichts zu tun, sondern sie steigt an mit steigendem Gehalt an β- und vor allem γ-Zellulose, und hier werden es wohl das Lignin und die Uronsäuren in erster Linie sein, die diese Wirksamkeit ausüben. Pr.

Schwertassek, **Eine einfache und rasch auszuführende Methode zur quantitativen Trennung von Kunstfasern aus Hydratzellulose und Fasern aus nativer Zellulose.** (Angew. Chem. **52**, 700, 1939.)

Bei Behandlung beider Fasern mit 10proz. NaOH quellen zwar beide, aber die native Zellulose besitzt gegenüber quetschendem Druck gute mechanische Widerstandsfähigkeit, während Kunstfasern aus Hydratzellulose dabei in feinste Bruchstücke zerfallen. Nach Entfernung der Appretur und Trocknung wird die Probe demnach in kalte 10proz. NaOH mit Netzmittelzusatz eingelegt, dann auf ein eisernes Kupfersieb von 400 Maschen/qcm gebracht, dieses auf eine geriffelte Glasplatte gesetzt, und die Probe wird mit einer kautschukuberzogenen geriffelten Eisenwalze zerquetscht. Der Brei von Kunstfaser-Bruchstücken passiert das Sieb, die Fasern aus nativer Zellulose bleiben oben zurück. Pr.

Hermans, P. H., und P. Platzek-Breda, **Das Lichtbrechungsvermögen der Zellulose in Abhängigkeit vom Quellungsgrad.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 1001, 1939.)

Das Nichtentsprechen der Theorie von Wiener, welches K. H. Meyer und Frey-Wyssling nachgewiesen hatten, zeigt sich auch bei Hydratzellulose. Es ist nur bei Wassergehalten unter 40 Proz. vorhanden, darüber ist Übereinstimmung mit der Forderung von Wiener. R. E. Lg.

Elöd, E., und H. Haas-Wittmüss-Karlsruhe, T. H., **Über das Verhalten der Zellwollen beim Waschen.** (Melliands Textilber. **1939**, Nr. 8.)

Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen verschiedene Sorten von Zellwollen und Kunstseiden bei 10maliger Behandlung mit einem Waschmittel erleiden. Mit abnehmender Kettenlänge und Packungsdichte des verwendeten Zellstoffs nimmt die Löslichkeit zu. Diese Effekte werden überlagert durch die Wirkungen verschiedener Waschmittel des Handels, deren Reaktion zwischen p_H 5,3 und 12 schwankte. Die Quellung zeigt bei p_H 7,0 ein Minimum. Darüber steigt sie rasch an. R. E. Lg.

Stamm, A. J., und W. H. Petering, **Über den Einfluß von Netzmitteln auf die Behandlung von Holz mit wässerigen Lösungen.** (Papierfabrikant **37**, 118, 1939.)

Ein solcher Einfluß ist deshalb kaum vorhanden, weil die Kapillaritätsverhältnisse und das Eindiffundieren in die Zellwände einen größeren Einfluß ausüben. R. E. Lg.

Jayme, G., H. Wagenbach, W. Deloff, K. Sam und L. Rothermel-Darmstadt, **Über den alkalischen Aufschluß von Buchenholz, I, II, III.** (Papier-Fabrik. **37**, 229, 240, 353, 361 u. 369, 1939.)

Für die Papierherstellung kann mit dem einstufigen alkalischen Aufschluß Zellstoff aus Buchenholz hergestellt werden. Für den Zweck der Kunstseide- und Zellwollherstellung stört aber der ungewöhnlich hohe Pentosangehalt. Bei weiterer Veredelung müßte man auf die Wirtschaftlichkeit verzichten. R. E. Lg.

Carlsson, G. E.-Hallstavik, Schweden, **Qualitätsbeurteilung von Zeitungspapier mit Hilfe einer neuen laboratoriumsmäßigen Probedruckmethode.** (Papierfabrikant **37**, 380, 1939.)

Aufwalzen einer bestimmten Menge Druckfarbe auf eine Glasplatte, Abheben durch das aufgelegte zu prüfende Papier und Bestimmung des Schwärzungsgrades. Zu beachten ist, daß eine frische Kautschukwalze einen Teil des Farbstoffs absorbiert. R. E. Lg.

Hess, K., K. Th. Jung und K. E. Heumann-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Chemie, **Mahlgrad und chemische Umsetzung bei Holz- und Zellulosefasern.** (Naturwiss. **27**, 770, 1939.)

Buchenholz läßt sich in der Schwingmühle „Vibratom" bis zu Teilchen von 1 bis 2 μ vermahlen. Dieses Pulver läßt sich viel durchgreifender methylieren (bis zu 98 Proz. der theoretischen Ausbeute) als ein gröberes. Dadurch wird die Löslichkeit eine bessere. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A., und K. Wuhrmann-Zürich, **Die Abhängigkeit des Lichtbrechungsver-**

mögens kristallisierter Zellulose von der Temperatur. (Helv. chim. Acta **22**, 981, 1939.)

Die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens von der Temperatur ist bei Hauptvalenzgittern 10mal kleiner als bei Flüssigkeiten, weil hier die 10mal schwächeren van der Waals'schen Kräfte den Zusammenhang der Teilchen bewirken. Eine gereinigte Ramie-Faser steht in ihrem Verhalten zwischen jenen Kristallen und den Flüssigkeiten. Das spricht für den Kettengitteraufbau. Es werden keine nennenswerten hauptvalenzmäßigen Querverbindungen zwischen den Zellulosefadenmolekülen vorkommen.

Letztere sollen damit aber noch nicht bei den Zellulosemolekülen in den Zellwänden bestritten werden. Denn sie könnten bei der Aufbereitung und Bleichung der Ramie abgebaut worden sein. Für einen solchen Unterschied spricht die Tatsache, daß man die gereinigte Ramiefaser in konzentrierter Zinkchloridlösung bis zur Verflüssigung quellen kann, während dieses bei der ungereinigten nicht gelingt. R. E. Lg.

Dolmetsch, H., und F. Reinecke-Schwarza a. d. S., **Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Verteilung der Polymerisationsgrade in der Zellulose. I, II.** (Deutsche Kunstseiden-Ztg. **5**, Heft 6 u. 8, 1939.)

Eines der Verfahren, welches geprüft wurde, besteht in der Bestimmung dessen, was in Natronlauge in Lösung geht. Das beginnt natürlich bei den niedrig polymerisierten Anteilen, von denen sich in den Zellstoffen (aus Holz) mehr befinden als in der Baumwollfaser und Linters. Auf eine ganze Reihe von Fehlerquellen, die auszuschalten sind, wird hingewiesen. Bei niederer Temperatur ist die Lösewirkung wesentlich höher als bei höherer. [Vgl. auch die von E. Berl festgestellte Tatsache, daß Nitrozellulose in Alkohol allein löslich wird, wenn die Temperatur sehr niedrig ist. Ref.] Auch bei verschiedener Schnelligkeit der Einwirkung der NaOH kann es zu ganz verschiedenen Ergebnissen kommen, deren Ursachen kolloidchemisch gedeutet werden. Eine stufenweise Herausholung der verschiedenen Polymerisationsstufen aus der gleichen Probe ist beim NaOH-Verfahren deshalb kaum möglich, weil unerwünschte Oxydationen (ebenso beim Lösen in Kupferoxyd-Ammoniak) Bindungen sprengen.

Für diesen Zweck ist die Bestimmung der Löslichkeiten der nach bestimmtem Verfahren hergestellten Nitrozellulose in Gemischen von Alkohol und Essigester vorteilhafter. Entgegen der üblichen Meinung ist die Kettenlänge auch bei Baumwolle nicht ganz einheitlich.

Wie auch Elöd angedeutet hat, kommt es nicht ausschließlich auf die Kettenlängen an. Mitbestimmend ist auch die Packungsdichte („Kristallisationsgrad"), d. h. wie viele Einzelketten sich zu einer Mizelle parallel aneinander gelagert haben. Letzteres kann beim Spinnen der Zellwolle auch nachträglich noch erfolgen und damit die Naßfestigkeit erhöhen. R. E. Lg.

Staudinger, H., **Über Polymereinheitlichkeit und Polymolekularität der Zellulose.** (Melliands Textilber. **20**, 781, 1939.)

Allgemeinverständliche Darstellung der bekannten Begriffe. Ueberreiter.

Kametaro Ohara-Nagoya, Japan, **Über den Feinbau der Wolle III. Quellungsanalyse der gekräuselten Wolle.** (Melliands Textilber. **21**, 1, 1940.)

Topographische Untersuchung der Quellungsvorgänge. Die Durchtränkung mit Reagenzien und die dadurch erzeugte Quellung der Merinowolle beginnt immer an der Außenseite der Krümmung. Der innerste Teil der Krümmung bleibt im Laufe der Reaktion zunächst als eine widerstandsfähige Zone, sogar bei Einwirkung starker Quellungsmittel, bestehen. Ueberreiter.

Thiemann, E., **Vergleichende Untersuchung über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Reißfestigkeit und Dehnung der Gespinste.** (Melliands Textilber. **21**, 61, 1940.)

Mit zunehmender Feuchtigkeitsaufnahme tritt bei den verschiedenen Textilprodukten ein Abfall der Festigkeitseigenschaften auf; stärker bemerkbar meistens bei 80 Proz. rel. Luftfeuchtigkeit. Zahlreiche Kurven mit Messungen an den geläufigsten Garnen erläutern diese Verhältnisse. Ueberreiter.

Schaeffer, A., **Qualitative und quantitative Fasertrennung.** (Melliands Textilber. **21**, 65, 1940.)

Für eine qualitative Faseranalyse wurden alle bisher bekannten Erkennungsreaktionen nachgearbeitet und solche ausgewählt, die bei möglichst einfacher Arbeitsweise brauchbare und zuverlässige Resultate liefern.

Für die quantitative Fasertrennung wurden unter Berücksichtigung der früher erschienenen Arbeiten die bestgeeigneten Trennungsmethoden ausgewählt bzw. neue Trennungsmethoden ausgearbeitet. Die Ergebnisse sind in einem Überblick zusammengestellt. Ueberreiter.

Hermans, P. H., und P. Platzek, **Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratzellulosefäden. I. Die Doppelbrechung in ungequollenem Zustand.** (Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 260, 1939.)

Die in früheren Arbeiten nach der Methode der Quellungsanisotropie erzielten Ergebnisse über den Verlauf der Orientierung in Funktion der Dehnung bei isotropen Hydratzellulosefäden verschiedenen Quellungsgrades und verschiedener Herstellungsweise stehen in vorzüglicher qualitativer Übereinstimmung mit der im trockenen Zustande gemessenen spezifischen Doppelbrechung. Auch bestätigt sich die mit Hilfe der Quellungsanisotropie gemachte Entdeckung, daß beim Vergleich des Dehnungsvorganges von Fäden verschiedenen Quellungsgrades nicht der experimentelle, sondern der auf den trockenen Zustand bezogene charakteristische Dehnungsgrad ν_t maßgebend ist für die erzielte Orientierung. Ueberreiter.

Hermans, P. H., und P. Platzek, **Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratzellulosefäden. II. Die Doppelbrechung in gequollenem Zustand.** (Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 269, 1939.)

1. Gequollene und in zunehmendem Maße vorgedehnte Hydratzellulosefäden werden durch die Aufnahme von Wiener'schen Doppelbrechungskurven auf ihr polarisationsoptisches Verhalten hin untersucht. Der Gang der Kurven ist je nach Wahl der Imbibitionsflüssigkeiten verschieden. Eine glatte Kurve ergibt sich bei der Imbibition mit Alkoholen.

2. Das Verhältnis der mit Hilfe der Imbibitionskurven gefundenen Stäbchen-Do-Werte zu den nach der Wiener'schen Theorie berechneten ergibt für jeden Dehnungsgrad den Orientierungsfaktor f. In Übereinstimmung mit früheren Messungen der Quellungsanisotropie wächst f in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v um so schneller an, je nachdem der Quellungsgrad des gedehnten Fadens höher liegt.

Hingegen verläuft f in Funktion des charakteristischen (auf den trockenen Zustand bezogenen) Dehnungsgrades v_t unabhängig von der Quellung immer in derselben Weise.

3. Der experimentelle Verlauf von f in Funktion von v_t ist dem aus der Quellungsanisotropie berechneten in großen Zügen ähnlich, doch liegen die optisch ermittelten f-Werte bei kleinen Dehnungsgraden durchweg niedriger, als die aus der Quellungsanisotropie berechneten.

4. Die aus dem Minimum der Wiener'schen Kurven abgeleitete Eigen-Doppelbrechung erweist sich, auch nach Berücksichtigung des Orientierungsfaktors f, als eine mit dem Dehnungsgrad stark zunehmende Größe, sie ist also keine Materialkonstante.

5. Die Doppelbrechung des trockenen Fadens läßt sich aus der des gequollenen Objekts im Kurvenminimum nur dann unter Berücksichtigung des Quellungsgrades q richtig berechnen, solange $q \leq 2$ ist; bei höheren Quellungsgraden liegen die berechneten Werte zu niedrig.

6. Die theoretische Diskussion ergibt, daß die unter 4. und 5. genannten Befunde dem Bilde widersprechen, nach dem die Fäden bloß gittermäßig geordnete anisodimensionale Teilchen enthalten, die bei der Deformation ausgerichtet werden. Sie beweisen vielmehr, daß die isotropen Fäden entweder ganz oder zu einem beträchtlichen Anteil nicht gittermäßig geordnete Fadenmoleküle enthalten, die in die Dehnungsrichtung orientiert werden und dabei zu gleicher Zeit auch in transversaler Richtung einem Ordnungsvorgang unterliegen. Die Eigendoppelbrechung kommt durch eine Superposition der Effekte der longitudinalen Orientierung und der transversalen Ordnung zustande. Danach ist eine Zunahme von Größe und Auswahl der gittermäßig geordneten Bereiche bei der Dehnung als wahrscheinlich anzusehen und wäre noch durch Röntgenaufnahmen qualitativ zu erhärten.

7. Auch beim Entquellen anisotroper Fäden muß nach 5. eine Zunahme der transversalen Ordnung bzw. die Neubildung gittermäßig geordneter Bereiche als wahrscheinlich angenommen werden.

8. Die unter 3. erwähnte Abweichung des optisch ermittelten von dem auf dem Wege über die Quellungsanisotropie erhaltenen Orientierungsfaktors f läßt sich in Verbindung mit 6. zwanglos deuten.

9. Die Frage, ob für gequollene Zellulosefäden auch eine Spannungsdoppelbrechung in Betracht kommt, wird dahin entschieden, daß eine Grenze zwischen Spannungsdoppelbrechung einerseits und Form- und Eigendoppelbrechung anderseits hier nicht gezogen werden kann, und daß die Sonderberücksichtigung einer Spannungsdoppelbrechung keinen Sinn hat.

Ueberreiter.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Bryson, C., **Trockneradsorption und Trocknungsverzögerung.** (Farben-Ztg. **44**, 795, 1939.)

Die bei längerer Lagerung von Lackfarben oft eintretende Verminderung der Trockenfähigkeit wird zurückgeführt auf eine Adsorption der Trockenstoffe auf der Pigmentoberfläche. Restvalenzen werden dafür verantwortlich gemacht. Die Adsorptionsfähigkeit der Trockenmetalle steigt mit ihrer Wertigkeitsstufe. Man versucht, diese Adsorption durch Zugabe geringer Mengen von MgO, CaO, Bleiglätte oder Zinknaphthenat zu vermindern. R. E. Lg.

Kreulen, D. J.-Rotterdam, **Über physikalische Konstanten von Steinkohlenbitumen, insbesondere im Zusammenhang mit dem Inkohlungsgrad und der Entstehungsart der Steinkohle.** (Natuurwetensch. Tijdschr. **21**, 279, 1939.)

Mit zunehmendem Inkohlungsgrad vergrößert sich das Molekulargewicht der in den Kohlen enthaltenen Humusstoffe. Es kann das Hundertfache erreicht werden. Beim Bitumen ist es umgekehrt. Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe scheinen dabei gekrackt zu werden. Die Temperatur-Viskositätskurve der Bitumine wird mit zunehmender Inkohlung flacher. R. E. Lg.

Kurtz jr., S. S., W. T. Harvey und M. R. Lipkin-Marcus Hook, Penna., **Die Lösefähigkeit von Petroleumsprit. Harzlöslichkeit in handelsüblichen Spriten.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 476, 1939.)

Die untersuchten Petroleumsprite, zu welchen man auch Steinkohlenteerdestillate nach A. S. T. M. D 288—36 T rechnet, sind solche mit einem Siedebereich von 149—204°. Bei den in Lösung zu bringenden Harzen handelt es sich um verschiedene Phenolharze, vor allem Super-Bekacite 1001 der Reichhold Chemical Co., um Estergummis, vor allem Estergummi 6 von der American Cyanamide Co., um Alkydharz und um thermoplastischen Kautschuk. Zur Bestimmung der Lösefähigkeit erfolgte das Ausschütteln unter genau festgelegten Bedingungen in einer 240 ccm-Flasche auf einer Schüttelmaschine. Die Konzentration des Harzes in dem Lösungsmittel wurde so gewählt, daß die kinematische Viskosität im Bereich zwischen 200 und 500 Centistoke lag. Die üblichen Viskosimeter von Fenske oder ähnliche können verwendet werden, und zwar mit Kapillaren von ziemlich verschiedenem Durchmesser, da bei diesen Dispersionen Abweichungen vom Poiseuille'schen Gesetz kaum vorkommen. Als Standardlösungsmittel für den Vergleich verwandte man eine aus drei Komponenten bestehende Mischung, von denen je eine Komponente aromatisch, naphthenisch und paraffinisch aufgebaut war, und zwar Diäthylbenzol, Dekalin und Isooktan. — Zwischen dem üblichen Kauri-Butanol-Test und der Viskosität von kalt angesetzten Harzlösungen in denselben Petroleumspriten besteht keine feste Beziehung. Die Harzlöslichkeit, in Prozenten ausgedrückt, ist gleich dem Verhältnis der kinematischen Viskositäten der Lösung von x Proz. Harz im Standardsprit zur Lösung der gleichen Prozentzahl Harz in der untersuchten Spritmischung. Diese Zahl ist ziemlich unabhängig von der Konzentration, bei welcher der Test ausgeführt wird und ebenfalls praktisch unabhängig von der Versuchstemperatur. Als Testharze werden besonders die eingangs namentlich aufgeführten beiden Harze Bekacite 1001 und Estergummi 6 empfohlen. Die Lösefähigkeit hängt von den Harztypen ab. Sind die Sprite aus etwa gleichen Mengen von Paraffinen, Naphthenen und Aromaten zusammengesetzt, so zeigen sie für alle spritlöslichen Harze eine gute Lösefähigkeit. Lösen sich die Harze in den Lösungsmitteln nicht gut auf, so enthalten sie nicht die hinreichende Menge desjenigen Molekültyps, der zur völligen Lösung nötig wäre; die Lösungen zeigen dann ziemlich hohe Viskosität. Es wurden meist binäre Mischungen untersucht. Ein Standardverfahren für die Untersuchung ist ausgearbeitet. — Hinweis auf das gleichzeitig erscheinende Referat von Ware und Teeters und auf Mantell und Skett, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **36**, 417 (1938); Ref. Kolloid-Z. **84**, 376 (1938). Pr.

Kurtz jr., S. S., M. R. Lipkin und W. T. Harvey-Marcus Hook, Penna., **Die Lösefähigkeit von Petroleumsprit. Graphische Bestimmung der Harzlöslichkeit nach dem Siedepunkt, der Dichte und dem Brechungsindex.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 484, 1939.)

Die graphische Darstellung befaßt sich mit den Harzen Bekacite 1001 und Estergummi 6 in verschiedenen Lösungsmitteln, die definiert sind durch den Siedepunkt, nachdem 50 Proz. desselben übergegangen sind (A. S. T. M. D 288—36 T), der Dichte ($D\ 20/4^0$) und dem Brechungsindex ($n\ 20^0/D$). Sind der Siedepunkt und die Harzlösefähigkeit für die beiden genannten Harze ermittelt, so sind dabei automatisch die physikalischen Eigenschaften und die ungefähre Zusammensetzung des Lösungsmittels gegeben. Die graphische Darstellung stimmt innerhalb $\pm$ 5 Proz. mit den experimentellen Befunden überein. Pr.

Ware, V. W., und W. O. Teeters-Wilmington, Del., **Die Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1118, 1939.)

Nach der Methodik der konstanten Viskosität sind zur Bewertung von Lösungsmittelgemischen für Nitrozelluloselacke Versuche mit verschieden starken Toluol-Zusätzen bis zur völligen Verdünnung mit Toluol und im Bereich praktischer Viskositäten, wie sie für das Spritzen der Lacke in Frage kommen, durchgeführt worden. Mit den Daten lassen sich relative Werte für das Mischungsverhältnis bei einer gewünschten Zähigkeit rasch berechnen. n- und iso-Butylazetat haben, mit Toluol versetzt, praktisch dieselbe Lösefähigkeit für Nitrozellulose. Äthylpropionat ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, dessen Eigenschaften zwischen denen von Äthyl- und Butylazetat liegen. Wird der Alkoholgehalt beim iso-Butylpropionat erhöht, so ist dies für die Lösefähigkeit von großem Einfluß. Pr.

Bruins, P. F., und W. H. Gardner, **Verpackung von Schellacklack.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1178, 1939.)

Lösliche Eisensalze verderben die Farbe der mit Schellacklacken bestrichenen Hölzer. Die Verunreinigung stammt aus den „terne" Überzügen der Verpackungskanister, die aus sehr stark verzinntem Eisenblech bestehen. Am besten ist die Anbringung eines geeigneten Wachsüberzuges im Inneren des fertigen Kanisters. Am besten ist das Ausgießen der ganzen Kanne mit einer Wachslösung, wobei es zweckmäßig ist, schon mit „terne" überzogene, also stark verzinnte Kanister zu verwenden. Pr.

Koch, H.-Mülheim/Ruhr, **Synthetische Schmieröle.** (Umschau **43**, 195, 1939.)

Durch Synthese, die manchmal auf dem Wege des Abbaus geleitet wird, kann man zu Schmierölen gelangen, deren Eigenschaften denen der aus der Petroleumaufarbeitung gewonnenen überlegen sind. Die Schmieröleigenschaften sind gekennzeichnet durch die Zähigkeit, Kältebeständigkeit, Neigung zur Bildung von Asphalt oder Koks, Verdampfbarkeit, Filmfestigkeit u. a. m. Nach dem Verfahren von Fischer und Tropsch kann man aus ungespaltenen Olefinen Schmieröle erhalten, deren Zähigkeit weitgehend variabel eingestellt werden kann, die sich aber zugleich durch hohe Kältebeständigkeit bis zu — 45° auszeichnen („Kogasinschmieröle"). Die Beständigkeit dieser Öle wird durch nachträgliche milde Hydrierung verbessert. Pr.

Blokker, P. C.-Amsterdam, unter Mitwirkung von R. N. J. Saal und G. W. Nederbragt, **Über einige physikalische Konstanten von Bitumen.** (Angew. Chem. **52**, 643, 1939.)

Eine sehr sorgfältige Studie aus dem Laboratorium der N. V. De Bataafsche Petroleum Mij. mit genauer Beschreibung der dort ausgearbeiteten Versuchsapparaturen. Folgende Eigenschaften werden untersucht: spez. Gewicht, Ausdehnungskoeffizient, spez. Wärme, Wärmeleitfähigkeit, elektrische Durchschlagsspannung, dielektrischer Verlustwinkel, Dielektrizitätskonstante, spez. elektrischer Widerstand, Oberflächenspannung, Wasserdampfdurchlässigkeit. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 1,01 und 1,07 und steigt mit zunehmender Härte. Der kubische Ausdehnungskoeffizient liegt zwischen 60 und $62 \cdot 10^{-5}$. Die spez. Wärme schwankt auch nur in engen Grenzen und steigt linear mit der Temperatur an. Auch die Wärmeleitzahl ist bei allen Bitumenproben praktisch gleich; sie fällt etwas bei Temperatursteigerung. Die Durchschlagsspannung, zwischen Plattenelektroden im geschmolzenen Bitumen ermittelt, steigt etwa mit der Härte und nimmt bei Temperatursteigerung stark ab. Für die übrigen elektrischen Daten sei auf die umfangreiche Tabelle im Original verwiesen. Die Oberflächenspannung bei 150° liegt zwischen 24,1 und 26,9 dyn cm^{-1}. Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist ebenfalls in einer Tabelle mit sehr vielen anderen Stoffen in Vergleich gesetzt. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Rotsch, A., und J. Pietz-Berlin, Inst. für Bäckerei, **Kann man Roggen- neben Weizenmehl quantitativ bestimmen?** (Mühlenlabor. **9**, 105, 1939.)

Die im Roggen enthaltene Gummiart unterscheidet sich dadurch vom Weizengummi, daß sie durch Azeton als schleimige Fäden gefällt wird. E. Berliner, der damit auch noch 1 Proz. Roggenmehl in Weizenmehl nachweisen konnte, weist aber darauf hin, daß sich sein Verfahren nicht zu quantitativen Bestimmungen eignet, da auch Eiweiße mitgefällt werden. — Um diesen Fehler zu vermeiden, wird empfohlen, erst die Eiweiße auszufällen. Das gelingt mit einer Mischung von Natriumwolframat und Schwefelsäure. R. E. Lg.

Schmidt, F. A., und H. Scholz-Berlin, Inst. f. Bäckerei, **Einfluß der Milchsäure auf die Verkleisterung von Roggenmehl.** (Mühlenlabor. **9**, 122, 1939.)

Die Quellfähigkeit von Roggenstärke wird durch Milchsäure erhöht, jedoch nicht stark. Für die Backfähigkeit eines Roggenmehls spielt die Eiweißqualität neben der Menge eine Rolle, während für die Verkleisterungsfähigkeit nur die Menge in Betracht kommt. Nach Zugabe von Milchsäure wird der hohe Einfluß geringwertiger Eiweiße auf den Verkleisterungsvorgang entscheidend herabgesetzt. R. E. Lg.

Pelshenke und G. Kunisch-Berlin, Inst. für Bäckerei, **Über den Einfluß des Knetens auf Teig- und Brotbeschaffenheit.** (Vorratspflege Lebensmittelforschung **1**, 271, 1938.)

Zu kurze Knetzeit hat dichte und ungleichmäßige Krumen, überknetete Teige eine unregelmäßige Porung und längere Gärzeit zur Folge. R. E. Lg.

Ruemele, Th.-Bukarest, **Über Emulsionenstörer.** (Pharmaz. Zentralhalle **81**, 121, 1940.)

In kosmetischen Salben und Kremen gedeihen leicht Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis und

Escherichia Coli. Die beiden ersteren können Gelatine und Gummiarten verflüssigen. Auch andere Bestandteile der Emulsionen werden erfaßt, wenn man nicht Antiseptika zugibt. R. E. Lg.

Fritsch, E., **Die Wassereindringung in das Getreidekorn bei müllerisch-technischen Netzungsverfahren.** (Mühle **77**, 65, 1940.)

Mikroaufnahmen von mit Wasser besprühtem Getreidekorn lassen die Schwierigkeiten verstehen, welche der Müller mit der richtigen Wasserzugabe hat. Die Oberfläche des Korns wirkt fettig abstoßend. Das Wasser bleibt zunächst in Tropfenform darauf stehen. Neben dem Verdunsten besteht die Gefahr des Zusammenfließens zu größeren Tropfen, die dann abrollen können. Zuweilen sollen nicht mehr als 1 bis 2 Liter Wasser in 100 kg Getreide gleichmäßig verteilt werden. Wäscht man, so kommt es beim Ablaufen des Überschusses im Abstehsilo dazu, daß der untere Teil wasserreicher als der obere ist. Es wird verständlich, weshalb ein sich klamm anfassendes vorgenetztes Getreide sich nicht immer naß mahlen muß, und weshalb ein äußerlich trockenes Korn oft auf den Walzen schmiert.

Fritsch deutet zum Schluß Versuche an, durch Vakuumvorbehandlung das Eindringen des Wassers zu beschleunigen. R. E. Lg.

Watts, B. M., und D. Ulrich-Berkeley, Cal., **Eine wirksame schaumgebende Substanz aus Sojamehl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1282, 1939.)

Extrahiert man fettfreies Sojamehl $^1/_2$ Stde. bei $p_H = 5$ in wässeriger Lösung und zentrifugiert man den Glyzinin enthaltenden Rückstand ab, so enthält das zu neutralisierende und einzutrocknende Zentrifugat einen Stoff, der sich vorzüglich zum Schaumschlagen eignet. Der Geschmack ist angenehm, süß und salzig zugleich. Bitterstoffe fehlen. Die Konsistenz des Schaumes ist ähnlich wie bei Hühnereiweiß. Pr.

Smith, A. K., und S. J. Circle, **Soya-Eiweiß. Ausfällung aus Wasser und alkalischen Lösungen durch Säuren und durch Elektrodialyse.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1284, 1939.)

Mit Bezug auf mengenmäßiges Ergebnis und Bequemlichkeit der Arbeitsweise und der Darstellung besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Methoden. — Bei der Elektrodialyse zwischen zwei Pergamentpapier-Membranen erhielt man 83 Proz. der Proteine bis herab zu $p_H = 3{,}1$. — Die nach Fällung mit Schwefelsäure erhaltene überstehende Flüssigkeit ergab nach Zusatz von Gerbsäure weitere Eiweißanteile, die vorher nicht zu erfassen waren. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Maul, H.-Karlsruhe, **Beitrag zur Kenntnis der Stückigmachung unter besonderer Berücksichtigung der Agglomeration ohne Bindemittel durch Anwendung von Druck.** (Chem. Fabrik **12**, 483, 1939.)

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Brikettierung der verschiedensten trockenen Pulver aus wohl definierten Feststoffen, Durchgang durch 2500-Maschen-Sieb. Die beobachteten Messungen werden kritisch besprochen. Drucke bis zu 10000 Atm. beeinflussen das Gittergefüge des Einzelkorns nicht. Beim Zerdrücken der Tabletten ergeben sich verschiedene Arten der Formänderung: Tabletten aus plastischen Stoffen werden tonnenförmig bis flach; solche aus „pulverigen" Stoffen werden flach und krümelig; bei solchen aus „harten" Stoffen bricht die Mitte aus einem Ring aus; solche aus spröden Stoffen werden kaum zusammengedrückt, sie zerplatzen schließlich unter Knall. Bei der Biegefestigkeitsprobe bricht die Tablette aus gut preßbaren Stoffen glatt durch; bei spröden Stoffen zerspringt sie in kleine Stücke; u. U. bricht sie längs der Druckkante und zerfällt senkrecht hierzu in blättchenartige Bruchstücke. Weiter finden sich Angaben über Brinellhärte und Fließdruckbestimmung. Die Tablettenform ist ebenfalls von Einfluß auf die Festigkeit; günstig ist das Verhältnis Höhe:Durchmesser = 1:3. Die Preßtemperatur (bis 300° untersucht) ergibt meist ein Festigkeitsoptimum, das z. B. bei Anthrazen zwischen 119 und 150° liegt. Die äußere Erscheinungsform des Pulvers ist stets von erheblichem Einfluß neben der chemischen Natur des Stoffes. Die Brikettierung durch Schlag führt, wenn sie überhaupt Erfolge gibt, zu wesentlich kleineren Festigkeiten als die Druckbrikettierung. Alterungserscheinungen an den Preßlingen traten erst nach Monaten auf. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Zur Theorie der histologischen Versilberung.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 415, 1938.)

Bedeutung der Übersättigung für die histologische Technik. Warnung vor Schlüssen aus der Tiefe der Färbung auf die Menge des Reduzierenden („Argentophilen") im Gewebe. Denn Modellversuche mit Ferrosalzen enthaltenden Gelatinegallerten, in welche die gleichen $AgNO_3$-Lösungen eindiffundieren, können ein sehr tiefes undurchsichtiges Schwarz zeigen, wenn der Ferrosalzgehalt gering war. Bei hohem Gehalt tritt dagegen ein durchsichtiges Braunrot auf. Der Dispersitätsgrad ist in letzterem ein sehr hoher. Bei dem anderen Extrem liegt die voluminöse Mohrform des Silbers vor. Zwischen diesen Grenzfällen findet sich eine undurchsichtige, oberflächlich weißliche und eine grüne Form. Oder das Silber tritt als einzelne metallglänzende Kriställchen auf. R. E. Lg.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Mikrotomschnitt-Veraschung.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, Heft 1, 1940.)

Ursprünglich (1910) war das Verfahren bestimmt, maskierte Elemente, wie den P der Phosphatide, lokalisiert zu erfassen. Damals war also nicht die Gefahr vorhanden, durch Zubringung von Wasser eine vorzeitige Verlagerung herbeizuführen. Die Gefriermethode und die mit absolutem Alkohol wurde erst notwendig, als es auch galt, die Lagerung der wasserlöslichen Salze im Gewebe festzustellen. Es wird gezeigt, daß die Ansichten darüber, ob man dadurch wirklich vor Zellzersprengungen und Salzverteilungen geschützt ist, sich noch stark widersprechen. Einerseits wird beim Gefriermikrotom gewarnt, unter — 6° C zu gehen, anderseits ist es Klinke und Jahnel gelungen, Zellen nach längerem Aufbewahren dicht über dem absoluten Nullpunkt lebend zu erhalten. Auswanderung von unterkühltem Wasser aus den Zellen, Art der Eisform, Rekristallisationen dicht vor dem Auftauen usw. sind beim Gefrieren zu beachten. Alkohol kann Wasserbewegungen im Gewebe und ein Herauslösen z. B. von Phosphatiden veranlassen. Gerade letzteres kann aber anderseits benutzt werden, um z. B. die ursprünglich anorganischen Phosphate

des Gewebes von jenen zu trennen, welche aus Phosphatiden stammen. — Bei den nachträglichen chemischen Umsetzungen der Aschen kommt es zuweilen zu Verlagerungen. Bei echtgelösten Reagenzien kann man sich vielfach durch Konzentrationserhöhung dagegen schützen. R. E. Lg.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Die Frommann'schen Linien des peripheren Nerven.** (Virchows Arch. **305**, 168, 1939.)

C. Frommann hatte 1864 rhythmische Fällungen von Ag-Verbindungen erhalten, als er markhaltige Nerven mit verdünnter $AgNO_3$-Lösung behandelte und dann belichtete. Sie wurden jedoch nicht als solche angesprochen, sondern als im Nerv präformierte Gebilde. Ein von Th. Boveri 1886 erwähnter Modellversuch des Münchener Anatomen A. Böhm, welcher die Artefaktnatur beweisen sollte, konnte weder von diesem noch von anderen mit Erfolg wiederholt werden. H. Rebi bewies 1893 die Artefaktnatur dadurch, daß er Frommann'sche Linien in verschiedenen Abständen erhielt, wenn er die Konzentration der $AgNO_3$-Lösung wechselte. Der Modellversuch mit Glaskapillaren, die mit Eiweißlösung gefüllt waren, versagte aber auch bei ihm. R. E. Lg.

de Bruyn, P., **Der Einfluß von Phenolen auf die Sudan-Färbung der Leukozyten.** (Acta neerl. morpholog. **1**, 43, 1937.)

Das im Sudan III als Verunreinigung enthaltene freie β-Naphthol bedingt eine Anfärbung der Proteine. Kommt es auf die Färbung der Lipoide durch Sudan selbst an, so muß das β-Naphthol vorher durch Sublimation entfernt werden. Man darf dann auch keine Phenolkörper, z. B. Thymol, zur Konservierung der Gelatine beim Gelatine-Gefrierverfahren zugeben. R. E. Lg.

Hoepke, H.-Heidelberg, Anatomie, **Celodal, ein neues Einbettungsmittel, Richtlinien für seine Anwendung.** (Z. wiss. Mikroskopie **56**, 453, 1940.)

Dieses Harnstoff-Formol-Kondensationsprodukt der I.G. hatte sich schon zur Einbettung ganzer Pflanzen und Tiere bewährt. Bei diesen genügt ein Umschließen mit der zähflüssigen Masse, welche nach dem Erstarren glasklar bleibt. Um bei mikroskopischen Objekten ein Eindringen in die Gewebe zu ermöglichen, muß man das Celodal durch Zusatz von Alkohol, Formol und Ammoniumchloridlösung dünnflüssiger machen. Zu beachten ist, daß Säuren das Erstarren erheblich beschleunigen, Alkalien es verhindern. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Huggins, M. L.-New York, Kodak Research Lab., Rochester, **Gewisse Eigenschaften langkettiger Substanzen als Funktionen der Kettenlänge.** (J. physic. Chem. **43**, 1083, 1939.)

Verf. stellt qualitative Überlegungen an über die Änderung folgender Eigenschaften mit der Kettenlänge: Wärmeinhalt, Entropie, Bindungswärme, Verdampfungswärme, Dampfdruck. Mit Hilfe der experimentellen Wärmekapazitätsmessungen werden Ausdrücke über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes, der Bindungswärme und Bindungsentropie am Schmelzpunkt von der Kettenlänge entwickelt, desgleichen über die Verdampfungswärme am Siedepunkt. Die Änderung des Siedepunktes mit der Kettenlänge wird kurz erläutert.

Nach Möglichkeit werden die Ergebnisse mit zugänglichen Meßergebnissen an normalen Paraffinen verglichen. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Organische Kolloidchemie. Von Hermann Staudinger. (Die Wissenschaft, Bd. 93.) 185 Seiten mit 21 Abbildungen. (Braunschweig 1940, Friedr. Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 9.80; geb. RM 11.60.

Auch Kennern der so zahlreichen Veröffentlichungen von Staudinger muß die kurze Zusammenfassung seiner jetzigen Ansichten von großem Wert sein. Kam es in seiner Sturm- und Drangzeit zuweilen vor, daß seine Ausdrucksweise nicht ganz einheitlich war, so hat er jetzt Einheitlichkeit in seiner Nomenklatur geschaffen. Allerdings darf sich der Leser dabei nicht auf das Wörterbuch der Kolloidchemie stützen. Denn es gibt hier wieder starke Angriffe gegen die Anwendung des Wortes Mizelle. Bei wässerigen Seifenlösungen wird dieses Wort noch als erlaubt angesehen (wobei die Auslegung von P. A. Thiessen in den Vordergrund gestellt wird), nicht aber für die von Staudinger experimentell so gründlich erforschten Stoffe, die er als Makromoleküle bezeichnet. Wer ihm hier restlos folgen will, der muß sich zu den beiden Thesen auf Seite 105 bekennen: „Die Teilchen organischer Kolloide sind vielfach aus ein und demselben Grundmolekül (!) aufgebaut. Für die Bindung derselben bestehen zwei Möglichkeiten.

I. Liegt Hauptvalenzbindung vor, so bezeichnet man ein solches Produkt als hochpolymer. Das Teilchengewicht des Stoffes ist in diesem Fall sein Molekulargewicht und die Anzahl der Grundmoleküle, die im Makromolekül gebunden sind, stellen seinen Polymerisationsgrad dar.

II. Liegen Nebenvalenzbindungen vor oder werden Grundmoleküle durch van der Waals'sche Kräfte zu einem Kolloidteilchen zusammengefügt, dann ergeben sich Mizellen. — Die Anzahl der auf diese Weise zusammengefügten Moleküle soll als Assoziationsgrad der Mizelle bezeichnet werden."

Und der Leser muß glauben, daß die (Seite 98 angeführten) andersartigen Ansichten von P. Karrer, K. Heß, M. Bergmann, Wo. Ostwald, R. Pummerer, K. H. Meyer, P. Scherrer u. a. restlos widerlegt sind. (Nicht erwähnt ist die Warnung von K. Heß, daß die komplizierter aufgebaute, „gewachsene" Zellulose nicht in einem Atemzug genannt werden dürfe mit den Kunstfasern, wie das immer wieder bei Staudinger geschieht.) Der willige Leser muß auch glauben, daß die Annahme von W. Haller und W. Kühn über Knäuelbildung der Fäden in den Lösungen falsch sei (obgleich vielleicht Beziehungen bestehen könnten zu der zweimal angeführten Zyklol-theorie von D. M. Wrinch und W. T. Astbury).

Soll wirklich der Kolloidchemie das große Gebiet der Hochpolymeren entrissen und allein der organischen Chemie zugeteilt werden, wie es im Schlußabschnitt verlangt wird? Zu Anfang des Buches sah es gar nicht danach aus. Denn Staudinger betont immer wieder die besondere Bedeutung des Kolloiden, das er in das Gebiet der Teilchen von 10^3 bis 10^9 Atomen verlegt. Er steht auch damit nicht im Gegensatz zu der neueren Kolloidlehre, wenn er neben der Teilchengröße der Gestalt der Teilchen eine fast noch größere Bedeutung beilegt. Denn auch Wo. Ostwald hat mit der Schaffung der Rubrik II des Referatenteils der Kolloid-Zeitschrift die Aufmerksamkeit stark auf die von Staudinger untersuchten fadenförmigen Gebilde gelenkt. War nicht das Wort Makromolekül, um das hier so heiß gekämpft wird, nicht schon damals

berechtigt, als man erkannte, daß Stoffe wie Hämoglobin wegen ihrer Molekülgröße zugleich molekulardispers und kolloiddispers seien? Die Forderung von Staudinger, daß die Lösungen der hochmolekularen Stoffe „nach denselben Methoden zu erforschen seien wie die Lösungen der niedrig molekularen Stoffe" braucht nicht auszuschließen, daß man daneben auch speziell kolloidchemische Verfahren darauf anwendet. Das beweist Staudinger selber dadurch, daß er einen großen Teil seines Buches der Viskosität, der Diffusion, der Ultrazentrifugierung usw. widmet.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen. Von Prof. Dr. P. W. Danckwortt-Hannover. Gemeinsam bearbeitet mit Dr. J. Eisenbrand-Frankfurt a. M.-Höchst. 4. erweiterte Auflage. VIII, 241 Seiten mit 66 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. (Leipzig 1940, Akademische Verlagegesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 10.—, geb. RM 11.20.

Das in der Danckwortt'schen Monographie nun bereits zum vierten Male dargestellte Arbeitsgebiet ist in den letzten fünf Jahren so erweitert worden, daß es sich als unausführbar herausgestellt hat, wiederum die gesamte Literatur zusammenzustellen. Trotz der erforderlichen Auswahl wird über fast 1600 nach Sachgebieten aufs Sorgfältigste geordnete Arbeiten berichtet, deren jede mit dem vollen Titel aufgeführt ist. Der überreiche Stoff ist neu angeordnet worden: der erste Hauptteil umfaßt nunmehr die Methodik der Lumineszenzanalyse, mit einem großen Kapitel über die immer mehr an Bedeutung gewinnenden quantitativen Messungen — wiederum bearbeitet von J. Eisenbrand; hier sind auch die Abschnitte über Fluoreszenzphotographie und -mikroskopie sowie über die Photographie im ultravioletten Licht angefügt, die für die gerichtliche Medizin und Chemie so überaus wichtig sind. Der zweite Hauptteil bringt die Anwendungsgebiete in ihrer immer wieder überraschenden Vielseitigkeit, systematisch geordnet. Hier findet der Chemiker beider Richtungen, der Mineraloge, der Pharmazeut, der Botaniker, der Biologe, der Mediziner und der Fachmann aus der Gerberei-, Papier-, Textil-, Lack-, Farben-, Gummi-, Silikat-, Erdöl-, Teer-, Zuckerindustrie, sogar aus der Seidenraupenzucht, das Neueste kritisch besprochen; ein reichlicher Druckbogen ist allein der Lebensmittelchemie und der gerichtlichen Chemie gewidmet. So ist aus dem „Hilfsbuch" ein Lehrbuch geworden, dessen längst erwartetes Erscheinen von weiten Kreisen mit Dank barkeit begrüßt wird. F. Löwe (Jena).

Organismen und Umwelt. Zweite Wissenschaftl. Woche zu Frankfurt a. M. 20 Vorträge. Herausg. von Prof. Dr. R. Otto, Prof. Dr. K. Felix und Prof. Dr. F. Linke. 275 Seiten mit 67 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1939, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 15.—.

Unter diesem Titel war nicht zu vermuten, daß in den 20 Vorträgen gelegentlich der „zweiten wissenschaftlichen Woche" in Frankfurt dieser Reichtum an wichtigem Kolloidchemischem zu finden sei. So hätte der ganze Vortrag von H. Lundegårdh (Upsala) in die Kolloid-Zeitschrift aufgenommen werden können. Es heißt darin: Die Aufnahme der Anionen aus dem Boden (dessen Eigenschaften hier hauptsächlich durch Kolloide bestimmt sind) muß eine aktive (durch Verbrennung von Kohlehydraten ermöglichte) Wirkung der Pflanzenwurzeln voraussetzen, da sie dem Konzentrationsgefälle entgegen erfolgt. Bei den Kationen genügt die einfache Diffusion. Das Wichtigste spielt sich in der Rhizosphäre ab, d. h. jener oft kaum 1 mm dicken Bodenschicht, welche der Wurzeloberfläche benachbart ist, und der Zellwand, welche das andere Kolloid, das Protoplasma, umhüllt. Diese Zusammenfassung der Organismusgrenzfläche und der Grenzfläche der Umwelt erinnert an das, was in der Histologie der Tiere einmal als Diffusionshistologie bezeichnet worden ist. — Botanisch ist noch bemerkenswert die teilweise Ablehnung der Noack'schen Adsorptionstheorie des Chlorophylls durch A. Seybold (Heidelberg).

K. Felix (Frankfurt) muß Pflanze und Tier gemeinsam behandeln, da er an grundlegende Tatsachen der Biochemie und Biophysik herangeht. Es ist da eine Begründung, weshalb niedere Tiere mehr Fermentwirkungen brauchen als höhere. Und Pflanzen noch mehr. Dann die verschiedene Wegschaffung des giftigen Abbauproduktes Ammoniak. Bei vielen Wassertieren findet einfache Diffusion ins Wasser statt. Bei den Landtieren sind verwickelte Wege nötig. Kolloidchemisch ist besonders lockend die Regelung des osmotischen Drucks bei den verschiedenen Tierarten. Selbst Gen-Probleme werden gestreift.

R. Prigge (Frankfurt) zeigt, daß eine bestimmte Antigenmenge, die in feindisperser Form nicht oder kaum wirksam ist, in gröber disperser Form wirksam werden kann. — Im Anschluß an diesen Vortrag weist P. Jordan (Rostock) auf die autokatalytischen Vorgänge hin, welche man — ähnlich wie bei den Genen — bei der Antikörperbildung annehmen muß. — Im Vortrag von J. v. Daránÿi (Budapest) über die Beziehungen der Vermehrungsform der Bakterien zu ihrer Virulenz herrscht der Begriff der Kolloidalterung vor. Sporenbildung wird erst möglich, wenn die Kolloide bis zu einem gewissen Grad dehydratisiert sind. Das ist ähnlich wie bei den Keimzellen höherer Organismen. Künstliche Entwässerung kann die Sporenbildung befördern. Auf gutem, wasserreichem Nährboden können die Bakterien nicht alt werden, weil sie sich zu rasch teilen. Auch in der Phylogenese zeigt sich die Kolloidalterung: Höhere Säugetiere sind meist wasserärmer als niedriger stehende.

Auch über Aerosole ist manches da. H. Cauer (Berlin) berechnet, daß zweistündiger Aufenthalt an einer verkehrsreichen Straßenkreuzung bewirken kann, daß ein Zehntel der Resorptionsflächen mit einer Ölschicht bedeckt ist. Das muß den Gasaustausch merklich hemmen. Beim Schwelen des Tangs in der Bretagne gingen früher jährlich 90 Tonnen Jod in die Atmosphäre. Auch als Nebelkeimbildner ist Jod zu beachten. — Bei den Allergenen der Luft behandelt H. Kämmerer (München) auch das Bäckerekzem, die Silikose und die Gasmasken. E. Küster (Frankfurt) bringt eine Vorgeschichte der Luftionentherapie. In seiner ersten Apparatur wies B. Rajewsky einen Lenard-Effekt bei der Zerstäubung des Wassers nach. — Die gesamte radioaktive Einstrahlung aus der gewöhnlichen Atmosphäre schätzt B. Rajewsky (Frankfurt) auf ein Viertel der Toleranzdosis des Menschen. — P. Uhlenhuth (Freiburg) warnt vor Insektenbekämpfungsmitteln (besonders Arsen), welche nach der Zerstäubung den Menschen schädigen.

Ausgesprochen kolloidchemisch ist auch R. Bucher's (Basel) Herstellung eines halbsteifen, synäresefreien Plasma-Nährbodens.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Physiologie des Sehens. Retinale Primärprozesse. Von G. von Studnitz. Probleme der Biologie. Herausgegeben von Erich Ries-Leipzig und Karl Wetzel-Berlin. Bd. 3. XX, 367 Seiten mit 60 Abbildungen. (Leipzig 1940, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 22.—, geb. RM 24.—.

Das Buch, welches außerordentlich viel aus der vergleichenden Physiologie mit den Deutungsversuchen bringt, wird eingeleitet mit einer Übersicht über die biologischen Lichtwirkungen. Darunter finden sich auch (S. 25) die Viskositätsänderungen und — in extremen Fällen — die Koagulationen des Protoplasmas. In nahem Zusammenhang damit werden die Änderungen der Permeabilität der Membranen gebracht (S. 27). In den Membranen liegt der Angriffspunkt der künstlichen Sensibilisatoren (S. 32). Bei der Phosphorsäureabgabe der belichteten Zapfen (S. 167) verzichtet allerdings v. Studnitz auf eine Deutung durch erhöhte Membranpermeabilität und sieht die Säure als neugebildetes Spaltungsprodukt an. [Vielleicht kann man hierüber etwas lernen aus der Betrachtung pathologischer Verhältnisse: Die steigende Säuerung der subretinalen Flüssigkeit scheint nach H. J. M. Weve und F. Fischer auch unabhängig von der Belichtung zu erfolgen, wenn die Retina sich vom Pigmentepithel ablöst. Stammt die Säure — falls es sich hier ebenfalls um Phosphorsäure handeln sollte — aus den vielleicht in den Öltröpfchen der Zapfen vorhandenen Phosphatiden? Spielt eine Phosphatase zum Ab- und Wiederaufbau eine Rolle?]

Unter den Lichtwirkungen finden sich auch die auf die Gestalt der Amöben (S. 26). Wird man diese einmal in Beziehung bringen zu den später so ausführlich geschilderten retinomotorischen Bewegungen der Augenpigmente und der Sehzellen? (S. 183). Als Ursache der letzteren nimmt v. Studnitz im Anschluß an Dittler (1907) Chemisches, besonders p_H-Änderung an (S. 193).

Der Sehpurpur hatte lange Zeit aus den Stäbchen kaum isoliert werden können, weil er dessen neurokeratinöse Membran nicht durchdringt, und weil diese den Verdauungsfermenten widersteht. Durch Behandlung mit gallensauren Salzen usw. wurde dieser Aufschluß möglich (S. 130). Sehpurpur erweist sich als kolloid gelöst. Er tritt nicht durch die Dialysiermembran hindurch. Nach dem Aussalzen löst er sich wieder in destilliertem Wasser. Sein Molekulargewicht steht noch nicht sicher fest. Die Angaben schwanken zwischen 100000 und 810000 (S. 143). Auch die anderen Sehstoffe, ihre Abbau- und Aufbaustoffe werden eingehend behandelt.

Auch auf diesem Teilgebiet zeigt sich demnach erfreulicherweise ein stärkeres Eindringen der Kolloidchemie in die Biologie.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Von Georg Kränzlein. Dritte Auflage bearbeitet von Paul Kränzlein. VI, 281 Seiten. (Berlin 1939, Verlag Chemie.) Preis geb. RM 15.—.

Es gibt kaum ein zweites Reagens in der organischen Chemie, das eine so vielseitige Anwendungsmöglichkeit in Wissenschaft und Technik findet, wie das wasserfreie Aluminiumchlorid. Aus dem zusammenfassenden Vortrag, den der Verfasser im Jahre 1930 auf der Frankfurter Tagung des Vereins deutscher Chemiker über die Verwendung des Aluminiumchlorids in der organischen Synthese hielt, ist nun in der vorliegenden dritten Auflage eine stattliche Monographie geworden, die in anschaulicher Form das Tatsachenmaterial dieses großen und wichtigen Teilgebietes des organischen Chemie nach dem neuesten Stande der Wissenschaft zusammenfaßt. Seit dem Erscheinen der zweiten Auflage hat das Aluminiumchlorid neue bedeutungsvolle Anwendungsmöglichkeiten in der wissenschaftlichen Forschung und namentlich in der Großindustrie gefunden, die in der neuen, wesentlich erweiterten Auflage Berücksichtigung finden mußten. Die für unsere heutige Zeit vor allem bedeutungsvollen technischen Darstellungen von synthetischen Treibstoffen und Schmierölen und die Gewinnung von Kunstharzen seien in diesem Zusammenhange als Neuaufnahmen besonders hervorgehoben. Durch die zahlreichen und erschöpfenden Angaben des einschlägigen Schrifttums, das Verzeichnis der Patente und die ausführlichen Autoren- und Sachregister hat das Werk den Charakter eines Hand- und Nachschlagebuches erhalten, das jedem organischen Chemiker eine wertvolle und willkommene Bereicherung seines Bücherschatzes sein wird.

Max Boëtius (Dresden).

Die Feinheit fester Stoffe und ihre technologische Bedeutung. Von Prof. Alfred H. M. Andreasen-Kopenhagen. 25 Seiten mit 28 Abbildungen. VDI-Forschungsheft Nr. 399. (Berlin 1939, VDI-Verlag.) Preis geh. RM 5.—; für VDI-Mitglieder RM 4.50.

Die Abhandlung ist ein Beweis dafür, daß ein umfangreiches Gebiet auch in knapper Form lehrreich behandelt werden kann. Die feinheitsanalytischen Verfahren werden gegeneinander abgewogen und für Korngrößen unter 100 μ das Pipetten-Sedimentationsverfahren bevorzugt. — Da die Naturstoffe vielfach zu grob oder zu fein sind, müssen sie zerkleinert oder vergröbert werden. Oder eine Vereinheitlichung der Korngröße ist erwünscht. Die dazu brauchbaren Mühlen, anderseits die Brikettier- und andere Verfahren werden beschrieben. Neben vorwiegend physikalisch zu betrachtenden Beispielen aus der Technik werden auch chemische herangezogen, wobei auf dem Nernst'schen Reaktionsgesetz für heterogene Systeme aufgebaut wird.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie sowie für den einschlägigen Handel. 9. Auflage. Herausgegeben unter Mitarbeit von Otto Merz-Hilden, Joh. Scheiber-Leipzig, Erich Stock-Tönisberg-Krefeld, Hans Wagner-Stuttgart, Fritz Zimmer-Berlin von Erich Stock. XX, 711 Seiten mit 132 Abbildungen, einer tabellarischen Übersicht über die Ollackanalyse und einer Farbstofftabelle. (Stuttgart 1940, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis geb. RM 16.50.

Das bekannte Taschenbuch liegt jetzt in neuer Auflage vor. Gegenüber der 8. Auflage (1937) ist der Umfang der Neuauflage von 556 auf 711, die Zahl der Abbildungen von 12 auf 132 vermehrt. Die bisher bewährte Einteilung ebenso wie die Verteilung der Arbeitsgebiete wurden beibehalten.

Entsprechend der Entwicklung wurden neu aufgenommen bzw. erweitert die Ausführungen über weitere lacktechnische Öle, wie Tallöl, Sojaöl, trocknende Mineralöle, ferner über Chlorkautschuk, Nitrozellulose und neue Lösungsmittel. Die Systematik der Kunstharze wurde straffer gefaßt und neue Erzeugnisse, wie kalthärtende Resole, plastifizierte Resole, neue Alkydharze einbezogen.

Die Vermehrung des Umfanges ist in der Hauptsache der Beschreibung und Abbildung von Prüfinstrumenten, Apparaten und Maschinen zugute gekommen. Sehr zu begrüßen ist die Aufnahme neuer Tabellen und praktischer Angaben über Händereinigung, Erste Hilfe bei Unfällen, Rohr- und Gasflaschen-Kennzeichnungsfarben, Lieferbedingungen für Einheits-Lackfirnis und Wehrmachtsfarben. Als Beilage findet sich neben der Tabelle der Öllackanalyse jetzt auch eine Übersichtstabelle über Reaktionen und Echtheitseigenschaften der wichtigsten organischen Farbstoffe.

Sehr wichtig wären für den Praktiker Angaben über die Herstellung der heute im Vordergrunde stehenden Kunstharzlacke. In der Neuauflage finden sich nur Hinweise auf die Verarbeitungsvorschriften (Rezepturen) der Kunstharzfabriken, die als brauchbar, aber für die Bedürfnisse der Praxis als nicht genügend bezeichnet werden. Für eine spätere Auflage des Taschenbuches ist anzuregen, die hier bestehende Lücke zu schließen und praktische Erfahrungen sowie richtungsweisende Vorschriften über Verarbeitung und Aufbau der Kunstharzlacke mitzuteilen. Das gut ausgestattete Taschenbuch wird auch in der neuen Auflage wieder ein willkommener Ratgeber für Chemiker, Fabrikanten, Händler, Maler und alle Kreise sein, die mit Farben, Lacken, Leim- und Klebstoffen zu tun haben.

B. Scheifele (Heidelberg).

Isolieröle, theoretische und praktische Fragen. Herausgegeben von der Rhenania-Ossag Mineralölwerke A. G., Hamburg. VII, 311 Seiten mit 155 Abbildungen. (Berlin 1938, Julius Springer.) Ohne Preisangabe.

Es ist erfreulich, daß unsere deutsche Großindustrie immer mehr und mehr daran geht, ihre Erfahrungen auch durch Herausgabe eigener Veröffentlichungen einem weiteren Interessentenkreis zugänglich zu machen. In der anzuzeigenden Schrift wird zu den wesentlichen Fragen auf dem Gebiete der Isolieröle Stellung genommen. Für den Chemiker dürften von besonderem Interesse die Beiträge von H. Stäger, „Der Chemismus der Isolieröle" und A. Baader, „Über die Bewertung von Isolierölen" sein.

Irgendwelche kolloidchemischen Gesichtspunkte werden von den Verfassern nicht angeschnitten.

J. Reitstötter (Berlin).

Blüchers Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 15. Auflage. Herausgegeben von Joachim Winckelmann. 949 Seiten. (Berlin-Steglitz 1939, Chemisch-technischer Verlag Dr. Gustav Bodenbender.) Preis geb. RM 30.—.

Ein Titel ist ein Versprechen. Das, was in diesem Buch geboten wird, ist mehr als die Einlösung des Versprechens. Heißt es auch im Vorwort, es sei kein Lehrbuch, keine Enzyklopädie, so wird es doch vielen in diesem Sinne dienlich sein, so auch mir. Die im Kleinsatz beigefügten Anschriften der Hersteller der chemischen Produkte und der Apparaturen nehmen nur wenig Raum ein.

Eine wahllos herausgegriffene Reihe von aufeinanderfolgenden Überschriften möge den Inhalt kennzeichnen: Kalk, Kälte, Kampfgase, Kartoffeltrockenprodukte, Katalyse, Katatypie, Kautschuk, keramische Farben — in weiterem Abstand folgt auch eine gute Übersicht über die Kolloide. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung werden in kurzer Form angegeben. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Verfahrenstechnik. Beihefte zur VDI-Zeitschrift, Folge 1939, Heft 5. 36 Seiten mit 55 Abbild. Heft 6. 32 Seiten mit 70 Abbild. (Berlin 1939, VDI-Verlag.) Preis brosch. je RM 2.75; für VDI-Mitglieder RM 2.50.

Immer mehr führen diese Hefte den Ingenieur auch ins Gebiet der Kolloidchemie hinein. Heft 5 bringt (neben dem Wärmeübergang in Wärmeaustauschern und über Vakuumkühlanlagen) Neuerungen von Naßdiensten für die Rohbraunkohlenaufbereitung und besonders die kurzen Berichte über die Tagung der Ausschüsse für Zerkleinerungsphysik, Zähigkeit und Plastizität sowie für Trocknungstechnik. Darunter befindet sich S. Kiesskalt, „Kontinuierliche Bearbeitung von hochviskosen und plastischen Massen", H. Fromm, „Dampfbildung in bewegter zäher Flüssigkeit", K. Hess, „Röntgenbild, Doppelbrechung und Zähigkeit bei strömenden Solen", F. Patat, „Strukturviskosität an organischen Stoffen", J. Hennenhöfer, „Zähigkeit von Schmierölen unterhalb des Stockpunktes", G. Ackermann, „Feuchtigkeitsbewegung in festen Körpern".

In Heft 6 wägt O. E. Radczewski die Bestimmungsverfahren der feinsten Anteile in Tonen und Zementen gegeneinander ab. H. Piatscheck weist neue Wege der Braunkohlentrocknung, H. H. Hülsen für die Bauweise von Filtern und Schleudern, E. Altenkirch für die Werkstoffbeschaffung in der Seifenindustrie. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Melodie des Lebens. Von Dr. med. Werner Ruge. Ein Bildbuch aus der Zeit der Wende abendländischen Denkens. 54 Seiten mit 6 Abbildungen im Text und 47 Tafeln mit mikroskopischen Aufnahmen von Alfred Ehrhardt. (Leipzig 1940, Philipp Reclam jun. Verlag.) Preis RM 6.50.

Mit Adolf Meyer-Abich und anderen heißt es: „Es ist der Geist, der sich den Körper baut." Und daraus entwickelt sich eine religiöse Philosophie, deren Würdigung nicht gut in der Kolloid-Zeitschrift unterzubringen ist. Und doch ist das Buch auch für diesen Kreis: durch seine wundervollen Abbildungen. Der „Formenreichtum der Kristallgemeinschaften" wird besonders am Vitamin C gezeigt. Statt der konzentrischen Ringe gibt es auch Spiralen dabei. Mikroaufnahmen schöner pflanzlicher und tierischer Gewebe folgen. Die vielen Chromosomenaufnahmen sind auch für den Biologen wissenschaftlich wertvoll. Viele, die den Naturwissenschaften noch ferner standen, werden durch die Bilder angelockt werden, sich mehr damit zu beschäftigen. — Was wird die Kolloidlehre dazu beitragen, solche Formenbildungen zu deuten?

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Euglobulinaemia en Pseudoglobulinaemia. Von Dr. C. Hooft. 102 Seiten mit 21 Abbild. (Proefschrift Universität Gent 1939.) Ohne Preisangabe.

Die Blutdiagnostiker waren bisher wenig ermutigt, die Globulinfraktion aufzuteilen in die Eu- und Pseudoglobuline. Denn die Angaben im Schrifttum ließen die physikalisch-chemischen Unterschiede nicht auffallend genug hervortreten. Solche legt nun Hooft fest. Auch die Spreitungsmethode monomolekularer Schichten, wie sie Gorter und Grendel für Eiweiße im allgemeinen angegeben hatten, wird hierzu benutzt. Es zeigt sich, daß es z. B. bei der Bestimmung der Aktivität einer Tuberkulose wichtiger ist, die Verhältniszahlen des Euglobulins zum Pseudoglobulin zu bestimmen als das Verhältnis von Globulin zu Albumin. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, II.

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Eingegangen am 11. Februar 1940)

Nach der im ersten Teil vorliegender Arbeit[1]) gegebenen allgemeinen Einführung bleiben jetzt einige speziellere Veröffentlichungen auswahlsweise zu betrachten, soweit sie vom Standpunkt des Patentschrifttums aus gesehen hier von Bedeutung sind. Die hierunter folgende Übersicht erstreckt sich aus diesen Gründen im wesentlichen auf die Jahre 1932—1935, indem sie jedoch dabei einerseits auf verwandte ältere Patente zurückgreift, aber anderseits die sinnähnlichen Nebengebiete der Wirkung von Röntgenstrahlen, von Ultravioletttbestrahlungen, von galvanischen Strömen und von Höchstdrucken im großen ganzen völlig außer Betracht läßt.

A. Pflanzenanalyse und Spurelemente.

Kariyone und Terasaki[2]) finden Borsäure in natürlichem Agar-Agar und in einigen Algen. Nach Schmucker[3]) ist Bor physiologisch entscheidend, so sprechen Pollenkörner tropischer Seerosen auf Zusatz von 0,0005 mg Bor zu 1 ccm Nährlösung (1 Proz. Glukose und 0,1 Proz. Mineralsalze) durch beschleunigtes Keimen an. Eaton[4]) hat ermittelt, daß unter 60 von ihm untersuchten Pflanzensorten die Baumwolle am borbedürftigsten war. Eine Dosis von 0,01—0,015 g B im Liter Nährlösung, die auf Getreide schon unbedingt giftig wirkt, erweist sich hier als am besten. Praktisch empfiehlt sich dabei die Verwendung von Colemanit. Auch Salat braucht nach Mc Hargue und Calfee[5]) gewisse Mengen Bor, von dessen günstiger Wirkung bei der Herz- und Trockenfäule der Rüben im übrigen noch die Rede sein wird.

Über die Bedeutung des Schwefels berichtet Waeser[6]) an Hand des älteren Schrifttums. Evans[7]) hat Weidegras auf seinen Schwefelgehalt geprüft. Da der Zystingehalt nur klein ist (weniger als 0,1 Proz. in der Trockensubstanz) und die Schafe trotzdem ihren hohen Zystinbedarf (Wolle) allein aus Grasweide decken können, kommen wahrscheinlich im Gras noch andere zystinähnliche Schwefelverbindungen vor. Der Sulfatwert nimmt mit zunehmender Reife ab, die Anwendung sulfathaltiger Dünger erhöht hingegen den Gehalt an organischem Schwefel um 8 Proz. Auch Askew und Bishop[8]) finden das Wachstum von Weidefutter um so üppiger, je höher der Schwefelgehalt ist (aus Ammonsulfat). Bertrand und Silberstein[9]) haben über die Schwefel- und Phosphorgehalte in verschiedenen Teilen des Weizenkorns gearbeitet.

Alle Nahrungspflanzen enthalten nach Bertrand[10]) und Lévy Aluminium (zwischen 0,01 bis 6 pro Mille des Aschengehalts), wobei Blätter, Holzteile, Wurzeln und Früchte in sich Unterschiede von 1—2 Größenordnungen zeigen und auch das Alter der Pflanzen gewisse Bedeutung hat. Uljakow[11]) weist nach, daß Aluminiumverbindungen auch toxisch wirken können.

Nach Damiens und Blaignan[12]) kommt Brom in allen eßbaren Samen vor. Pflanzenpathologisch ist bemerkenswert, daß Eosin (Br) Reizverluste in der Art auslöst, daß die Wurzeln ihre Schwerkraftorientierung einbüßen (Merkenschlager)[13]).

Von besonderem Interesse ist das Molybdän. Roach[14]) hat vom gleichen Boden stammende Apfelbäume geprüft und hat in einem Wurzelstocktypus keinen Molybdängehalt, in einem zweiten dagegen (vornehmlich in den verholzten Teilen) immerhin erheblichere Mengen gefunden; im ersteren Fall blieb auch Injektion mit Kaliummolybdat ergebnislos. H. ter Meulen[15]) hat über die Anreicherung an Molybdän in einigen Wasserpflanzen gearbeitet, und zwar hat er in einigen 0,16 mg Mo/1 kg ermittelt. Das Meerwasser hat dagegen nur geringe Spuren Molybdän. In einer Süßwasserpflanze (Azolla) beträgt die Anreicherung 1,1 mg Mo/1 kg, während das Wasser, in dem die Pflanzen gewachsen waren, nur 0,0009 mg Mo/Liter aufwies. Wie schon Bourtels[16]) gezeigt hat, brauchen Mikroben, die atmosphärischen Stickstoff zu binden vermögen, Molybdän zu ihrer Entwicklung. Da nun Anabaena Azollae, die solche Wirkungen ausübt, mit Azolla in Symbiose lebt, dürfte sich der Molybdänreichtum nicht allein in dieser Weise erklären, sondern auch ein neues Beispiel für die Wichtigkeit von Molybdän bei der Bindung atmosphärischen Stickstoffs sein. Soweit ter Meulen. Auch auf die Bildung von Chilesalpeter werfen diese Forschungen insofern ein neues Licht, als sich Molybdänspuren in Caliche-Begleitgesteinen finden. Ob dem Molybdän allerdings pflanzenphysiologische Bedeutung auch dann noch zukommt, wenn der Pflanze genügende Mengen nitratischen Stickstoffs dargeboten werden, muß billig bezweifelt werden. Dingwall, Kibbin

[1]) Kolloid-Z. **90**, 251 (1940).
[2]) Kariyone und Terasaki, J. pharmac. Soc. Japan **51**, 110 (1931).
[3]) Schmucker, Naturwiss. **20**, 839 (1932); Planta **23**, 264 (1934).
[4]) Eaton, Soil Sci. **34**, 301 (1932).
[5]) Mc Hargue und Calfee, Plant Physiol. **7**, 161 (1932); **8**, 305 (1933).
[6]) Waeser (Lunge), Handbuch der Schwefelsäurefabrikation I (Braunschweig 1930), 57.
[7]) Evans, J. agric. Sci. **21**, 806 (1931).
[8]) Askew und Bishop, New Zealand J. Sci. Technol. **14**, 23 (1932).
[9]) Bertrand und Silberstein, Ann. agronom. [N. S.] **3**, 783 (1933); Ann. Inst. Pasteur **51**, 664 (1935).
[10]) Bertrand und Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1417 (1931); Ann. Inst. Pasteur **47**, 680 (1931); Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. **19**, 359 (1931); C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **17**, 325 (1931); Ann. agronom. **2**, 1 (1932).
[11]) Uljakow, Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1934**, Nr. 10, 42.
[12]) Damiens und Blaignan, C. R. Acad. Sci. **193**, 1460 (1931).
[13]) Merkenschlager, Pharmaz. Ztg. **78**, 162 (1933).
[14]) Roach, Nature, London **131**, 202 (1933).
[15]) H. ter Meulen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13), 549 (1932).
[16]) Bourtels, Arch. Mikrobiol. **1**, 333 (1930).

und Beans[17]) veröffentlichen Studien über die Verteilung von Molybdän in biologischem Material (Pflanzen aus der kanadischen Provinz Quebec). Auch bei negativen Befunden in Bodenproben kann die Prüfung der Pflanzenaschen positiv ausfallen; letzteres ist an solchen Orten stets der Fall, von denen Molybdänvorkommen bekannt sind.

Daß sich Eisen[18]) in Pflanzen findet, überrascht nicht. Rogers und Shive[19]) haben die Faktoren gewürdigt, die für die Eisenverteilung in den Pflanzen maßgebend sind. Gewebepreßsäfte mit hohem p_H-Wert haben im allgemeinen wenig lösliches Eisen, solche mit niedriger Wasserstoffionenkonzentration hingegen viel lösliches und relativ wenig Gesamt-Eisen. Auch Kobalt[20]) kann in Pflanzenaschen vorliegen.

Der Magnesiumgehalt ist in grünen Blättern naturgemäß höher, als in etiolierten[21]). Magnesium und Kalzium, häufig in Wechselbeziehungen eng miteinander verknüpft, sind nach Mc Murtrey[22]) maßgeblich für das Wachstum des Tabaks, von dem Normalblätter 1 Proz. Ca neben 0,25 Proz. Mg enthalten (daneben sind S, Cl, Fe, Mn und B wichtig). Nach Willis, Piland und Gay[23]) beeinflußt Magnesiamangel die Phosphatabsorption durch Soja dann nicht, wenn Kalzium überwiegt. In Steinfrüchten des Zürgelbaums (Celtis occidentalis) liegt Kalzium u. a. als Karbonat sowie als äpfel-, zitronen- und oxalsaures Salz vor[24]).

Das Zink spielt eine merkwürdige Rolle. Porges[25]) hat beispielsweise über die Veränderungen gearbeitet, die der Schimmelpilz Aspergillus niger erleidet, wenn zur Züchtung Nährlösungen aus 10 Proz. Zucker mit/ohne $ZnSO_4$ Verwendung finden. $ZnSO_4$ verringert die Sporenbildung und begünstigt das vegetative Wachstum. Dabei wird eine bessere Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Zuckers festgestellt (mit vermehrter Ausbeute an Trockenmyzel und Zitronensäure). Zink bewirkt bei seinen tiefgreifenden Rückwirkungen auf den Organismus beträchtliche Veränderungen in der Zusammensetzung des Myzels, wobei die bedeutende Steigerung des Gehalts an Hemizellulosen auffällt. Die ligninähnlichen Stoffe, die scheinbar auf Kosten der Hemizellulosen gebildet werden, gehen in ihrer Menge beim Vorhandensein von Zn um etwa 56 Proz. zurück. Auch Mousseron und Fauroux[26]) weisen auf die weite Verbreitung von Zn in chlorophyllführenden Pflanzen und in Kryptogamen hin. Ähnlich wie bei den Schlangengiften[27]) ist dabei das hämolytische und nukleolytische Vermögen der Pilze ihren Zinkgehalten proportional. In den untersuchten Sorten finden sich 41—279 mg Zn je kg Trockengut (in Morcheln z. B. 64,1). Nach Bertrand und Andreitcheva[28]) enthalten grüne Blätter mehr Zn, als etiolierte. Neben Cu, Fe und Mn hat van Derlinden[29]) auch Zn in Baumwolle festgestellt, das gemeinsam mit Eisensalzen auch die Zellstruktur von buntfleckigen Orangenblättern beeinflussen kann[30]).

Da bereits im Teil I vorliegender Arbeit auf die praktische Bedeutung von Kupfer und Mangan hingewiesen wurde, kann nicht überraschen, daß man beide Elemente vielfach in Pflanzen gefunden hat. Cu liegt neben Fe im Trachealsaft der Laubbäume vor[31]), steht gleich Mg und Zn in gewissen Beziehungen zur Chlorophyll/Hämoglobin-Bildung[32]), ist vor allem in jungen Pflanzenteilen des Karakabaumes anwesend[33]) und auch in Zitrusblättern bzw. -früchten enthalten[34]). Metallisches Kupfer übt nach Nadson und Stern[35]) wie Blei und Aluminium noch in 1—2 mm Entfernung deutliche Hemmwirkungen auf Hefe/Bakterien-Kulturen aus. Mangan-Mangel-Pflanzen enthalten weniger Zucker als normale Pflanzen[36]). Bruère[37]) hat über die Manganverteilung im Weizenkorn gearbeitet. Da nach Dingwall und Beans[38]) viele kanadische Böden der Provinz Quebec Chrom enthalten, ist nicht erstaunlich, daß dieses Element auch in viele dort wachsende Pflanzen übergeht.

Taboury[39]) kann Selen in Asche solcher Pflanzen nachweisen, die an Kanälen für Abwässer selenhaltiger Mineralquellen wachsen. Terlikowski und Górnicki[40]) haben einige Kulturpflanzen auf Titan analysiert, von dem auf je 100 g Pflanzensubstanz bei Roggen, Hafer, Gerste, Weizen und Gräsern 1—2,2 mg (als TiO_2), bei Hülsenfrüchten durchschnittlich 2,1 mg, bei Kartoffeln 11,3 mg, bei Zuckerrüben 5,8 mg und bei Möhren 4,8 mg entfallen. Die Zugabe von Ti bei Wasserkulturen bewirkt trotzdem nur eine geringe Ertragssteigerung (Maximum bei Erbsen 0,005 und bei Gerste 0,01 mg Ti/Liter). Nach Horn, Ward, Munth und Garlough[41]) schädigt Thallium bis zu Konzentrationen von 1 : 100000 das Pflanzenwachstum

---

[17]) Dingwall, Kibbin und Beans, Canad. J. Res. **11**, 32 (1934).

[18]) Stiebeling, The iron content of vegetables and fruits (Washington 1932).

[19]) Rogers und Shive, Plant Physiol. **7**, 227 (1932); Heller, Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthygiene **11**, 43 (1935).

[20]) Bishop, Lawrence, Science **75**, 264 (1932).

[21]) Bertrand, Rosenblatt, C. R. Acad. Sci. **194**, 1405 (1932); Ann. Inst. Pasteur **49**, 492 (1932).

[22]) Mc Murtrey, J. Amer. Soc. Agron. **24**, 707 (1932); Amer. Fertilizer **77**, Nr. 4, 9 (1932).

[23]) Willis, Piland und Gay, J. Amer. Soc. Agron. **26**, 419 (1934).

[24]) Yanovsky, Nelson, Kingsbury, Science **75**, 565 (1932).

[25]) Porges, Bot. Gaz. **94**, 197 (1932).

[26]) Mousseron und Fauroux, Bull. Soc. Chim. biol. **14**, 1235 (1932).

[27]) Delezenne, Chem. Zbl. **1919** I, 750, 973.

[28]) Bertrand und Andreitcheva, C. R. Acad. Sci. **197**, 1374 (1934); Ann. Inst. Pasteur **52**, 249 (1934); Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 406 (1934).

[29]) van Derlinden, Amer. Fertilizer **82**, Nr. 1, 9 (1935).

[30]) van Derlinden, Hilgardia **9**, 113 (1935).

[31]) Bennett, Oserkowsky, Amer. J. Bot. **20**, 632 (1933).

[32]) Orth, Wickwire, Burge, Science, New York (N. S.) **79**, 33 (1934).

[33]) Pitcaithly, Worley, J. agric. Sci. **23**, 204 (1933).

[34]) Haas, Quayle, Hilgardia **9**, 143 (1935).

[35]) Nadson und Stern, C. R. Acad. Sci. **194**, 1547 (1932).

[36]) Miller, Amer. J. Bot. **20**, 621 (1933).

[37]) Bruère, C. R. Acad. Sci. **198**, 504 (1934).

[38]) Dingwall und Beans, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1666 (1934).

[39]) Taboury, C. R. Acad. Sci. **195**, 171 (1932).

[40]) Terlikowski und Górnicki, Roczniki Nauk rolniczych i lésnych **29**, 289 (1933); Chem. Zbl. **1924** I, 57; **1933** I, 483, 3458.

[41]) Horn, Ward, Munth und Garlough, Science, New York (N. S.) **80**, 167 (1934).

kaum, sondern veranlaßt in mancher Hinsicht sogar die Zellen zu erhöhter Lebenstätigkeit, d. h. es wirkt stimulierend. Stärkere Lösungen stören jedoch erheblich. Rubidium wird nach Heller, Pelz und Gürtler[42]) durch die Kartoffelpflanze aufgenommen, und zwar wächst der Gehalt in den Wurzeln und im Kraut mit steigenden Dosen, während der Ertrag absinkt. Auch Gold und Silber können aus dem Boden in die Pflanzen übergehen[43]). Von den den Spurelementen sinngemäß verwandten Wuchsstoffen[44]) wird erst im III. Teil vorliegender Arbeit zu sprechen sein.

B. Bodenanalyse und Spurelemente.

Auf das hier im Augenblick abwegige, aber für Bodenatmung und Bodenstoffwechsel gleich bedeutsame Gebiet der Bodenkolloide[45]) sei eingangs verwiesen. Besonders gut hat man sich mit dem Verhalten von Mangan im Boden beschäftigt, das in leicht löslicher Form vorliegen muß, wenn anders Mißernten vermieden werden sollen[46]). Für Nachlieferung von assimilierbarem Mangan kommen MnO_2 und austauschbares Mangan in Frage[47]). Ihre Wurzellöslichkeiten werden durch hinreichende Bodenazidität und durch ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen der Reduktions- und der Oxydationskraft des Bodens bedingt. Mn-Mangel-Topfversuche zeigen bei Erhöhung der Azidität oder Vermehrung der Reduktionskraft des betreffenden Bodens durch vorübergehende Sättigung mit Wasser mehr als 100 Proz. Ertragszunahme! Die Tabakpflanze nimmt, wie Jacobson und Swanback[48]) ermittelt haben, freies Mangan begierig auf (bis 1,167 Proz.), während gleichzeitig das Wachstum gestört wird; es ist daher nötig, Böden mit freiem Mangan (sauer!) zunächst durchgreifend zu kalken, was gleichermaßen auch die Wurzellöslichkeit von Eisen[49]) beeinflußt. Dabei ist bemerkenswert, daß Meyer[50]) eine vorübergehende, erhebliche Zunahme des Eisengehalts in der Bodenlösung (Giftwirkung) auf stark sauren Lehmböden beobachtet ($p_H = 4{,}8$).

Die Kalk-Magnesia-Gehalte des Bodens sind nach Gehring[51]) für Mais und Tabak von besonderer Bedeutung. Arany[52]) berichtet über das Verhalten des Magnesiums im Boden das Folgende. Behandelt man alkalische, $CaCO_3$-führende und saure, an organischen Substanzen reiche Mineralböden mit $CaCl_2$—$MgCl_2$-Lösungen, dann wird aus den Lösungen kein Kalzium, aber um so mehr Magnesium absorbiert, indem zugleich der Kalkgehalt des Bodens abnimmt. Kalkarme Alkali-Böden binden Kalzium und Magnesium (jedoch überwiegend das Letztere). Ca und K streben die Stabilisierung, Mg und Na hingegen die Mobilisierung des Bodensystems an. G. v. Strünck[53]) hat festgestellt, daß eine Aufhebung der durch Aktivierung der Austauschazidität verursachten Wachstumsschäden durch nachträgliche Verwendung von $MgSO_4$ oder von magnesiumhaltigen Kalisalzen nicht möglich ist. Chapman[54]) verbreitet sich allgemein über wasserlösliches Mg im Boden.

Ein Beitrag von Turner[55]) erstreckt sich auf austauschbares Aluminium und Eisen im Ackerboden, ein weiterer von Clarens und Lacroix[56]) auf den Kreislauf des Aluminiums (Austauschazidität). Interessant ist, daß Prát[57]) eine gewisse Erblichkeit der Widerstandsfähigkeit gegen Kupfer feststellt; kupferresistente Pflanzen können höhere Boden-Kupfer-Gehalte vertragen als andere. Maláč[58]) hat in mährischen Böden Titan ermittelt. Byers[59]) hat Weizen geprüft, der auf einem Boden mit Se, V, Cr und As gewachsen ist, und hat diese Elemente sämtlich im Weizen wiedergefunden. Nach Bryan und Becker[60]) deutet die „Salzsucht" des Viehs auf sehr mineralarme (kranke) Böden mit z. B. nur 0,036 Proz. Fe neben 0,00000385 g Cu (gegen 0,42 Proz. Fe + 0,000008 g Cu bei gesundem Boden).

Eine nur bedingt hierhergehörende Veröffentlichung von Magee[61]) über die Bodensterilisation mittels überhitzten Dampfes (in flachen Blechkästen) zwecks Behebung der Tomatenmüdigkeit ist deswegen von besonderer Bedeutung, weil auf diese Weise ein Teil des Stickstoffs im Boden in Ammoniak übergeführt wird.

C. Düngung und Spurelementwirkung.

Brioux und Jouis[62]) stellen allgemein fest, daß Gaben bis 10 kg CaF_2/ha bei Mais günstig wirken, während Mn/$CuSO_4$ und Natriumborat zu Buchweizen Ertragssteigerungen, dagegen bei Kartoffeln und Rüben besonders Qualitätsverbesserungen nach sich ziehen. Wilhelmj[63]) unterstreicht die Spurelementwirkung von Thomasmehl: Ca/Mg mobilisieren die Bodenbakterien, denen dann P_2O_5, Mn usw. als Nährlösung dienen.

Wenngleich das Magnesium[64]) nicht als echtes Spurelement anzusprechen ist, so ist es doch insonder-

[42]) Heller, Pelz und Gürtler, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **35**, 215 (1934).
[43]) Němec, Ber. Dtsch. bot. Ges. **53**, 560 (1935).
[44]) Zum Beispiel Nielsen, Biochem. Z. **249**, 196 (1932).
[45]) Zum Beispiel Liesegang, Kolloidchem. Technologie, 2. Aufl. (Dresden u. Leipzig 1932) (Düngemittel); Mattson, Soil Sci. **34**, 209 (1932); **36**, 149, 229 (1933).
[46]) Conner, J. Amer. Soc. Agron. **24**, 726 (1932).
[47]) Piper, J. agric. Sci. **21**, 762 (1931).
[48]) Jacobson und Swanback, J. Amer. Soc. Agron. **24**, 237 (1932).
[49]) Willis, J. Amer. Soc. Agron. **24**, 716 (1932).
[50]) Meyer, Science **76**, 56 (1932).
[51]) Gehring, Ernährg. d. Pflanze **28**, 101 (1932).
[52]) Arany, Mezögazdasági-Kutatások **4**, 439 (1931); Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **24**, 324 (1932).
[53]) G. v. Strünck, Wiss. Arch. Landwirtsch. Abt. A. Arch. Pflanzenbau **9**, 306 (1932).
[54]) Chapman, Science, New York (N. S.) **76**, 83 (1935).
[55]) Turner, Soil Science **32**, 447 (1931).
[56]) Clarens und Lacroix, Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 1167 (1932).
[57]) Prát, Ber. Dtsch. bot. Ges. **62**, 65 (1934); Chem. Zbl. **1935** II, 870.
[58]) Maláč, Vestnik ceskoslovenske Akad. Zemedelske **8**, 111 (1932).
[59]) Byers, Ind. Engng. Chem., News Edit. **12**, 122 (1934).
[60]) Bryan und Becker, J. Amer. Soc. Agron. **27**, 120 (1935).
[61]) Magee, Agric. Gaz. New South Wales **42**, 428 (1931).
[62]) Brioux und Jouis, C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **20**, 257 (1934).
[63]) Wilhelmj, Phosphorsäure **5**, 1 (1935).
[64]) Ann. Falsificat. Fraudes **26**, 90 (1933); Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **38**, 274 (1935); Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. A **64** [NF 5], 481 (1935); J. agric. Res. **50**, 553 (1935).

heit wegen seiner Beziehungen zum Chlorophyllaufbau von hoher Bedeutung, die naturgemäß in etwas auch von der Art des Bodens[65]) mitbestimmt wird, und in der manche Seiten wegen der antikarzinomen Wirkung von MgO einen Zusammenhang mit der Krebsfrage vermuten möchten[66]). Wenngleich die Gefahr der Magnesiaverarmung selbst für deutsche Ackerböden durchaus nicht verkannt werden soll, so muß doch auch betont werden, daß trotz erheblicher Auswaschverluste eine Verarmung solange kaum zu befürchten sein dürfte, wie regelmäßig Kalk, Kalidüngesalze, Thomasmehl, Phosphatdünger usw. Verwendung finden. Knoblauch und Odland[67]) haben gezeigt, daß starke Kalidüngung auf sauren Böden in der folgenden Wachstumsperiode Magnesiamangel zur Folge haben kann. Scharrer und Schropp[68]) halten hinsichtlich Körner-Ertrag Zusatz von

$$K_2SO_4 + 2\,MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$$

zur Grunddüngung für am günstigsten. Nach Brioux und Jouis[69]) wirkt gebrannte Magnesia auf Böden mit 0,1—0,24 pro Mille ausnutzbarem MgO bei Kartoffeln, Rüben und Porree nicht mehr, jedoch stellt sich durch Ammonium-Magnesium-Phosphat-Düngung eine kleine Ertragssteigerung ein. Gemäß Espino und Palisoc[70]) sind junge Reispflanzen recht widerstandsfähig und werden durch Kulturlösungen aus

$$1\,KH_2PO_4 + 1\,(NH_4)_2SO_4 + 1\,Ca(NO_3)_2 + 32\,MgSO_4$$

beträchtlich in der Entwicklung gefördert. Interessanterweise kommt dabei nicht allein dem Mg-, sondern auch dem SO_4-Ion eine spezifische Wirkung zu, da $Mg(NO_3)_2$ oder $MgH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ schädigen. Brioux und Jouis[71]) führen Topfversuche mit weißem Senf und MgO-, $MgSO_4$- bzw. $Mg(NO_3)_2$-Düngung auf Böden durch, die bei 1 Proz. Gesamt-MgO 0,1 Proz. assimilierbares MgO aufweisen. Der höchste Mehrertrag an Trockensubstanz beträgt 18,5 Proz. Bei zugleich vermehrter P_2O_5-Absorption steigt der MgO-Gehalt der Trockensubstanz von 0,843 auf 1,44 Proz. Bei Feldversuchen mit Zuckerrüben gestaltet sich die Ertragsvermehrung nicht ganz so günstig. Triwosch[72]) hat den Einfluß studiert, den Mg, Fe und Kalk auf das Wachstum der gelben Lupine ausüben; $MgCO_3$ beseitigt dabei die Chlorose, doch gehen schon bei 0,2 Proz. Mg die Pflanzen ein. Hinsichtlich des Kalziums ist die Beobachtung von Nightingale, Addoms, Robbins und Schermerhorn[73]) bemerkenswert, derzufolge Kalziummangel bei Tomaten die Unfähigkeit nach sich zieht, Nitrate aufzunehmen oder zu assimilieren, was insonderheit auch bei Salpeterdüngungen zu beachten ist.

Das Mangan[74]) spielt naturgemäß eine beachtliche Rolle. Es ist notwendig für das Wachstum von einzelligen Algen[75]), Entengrütze, Lemna major[76]) usw. Rotklee[77]) ist schon gegenüber geringen Mengen Mn und B empfindlich, die hier wachstumshemmender sind als bei Gramineen; die gleichzeitige Zugabe beider Elemente ist jedoch dem Wiedereinsetzen des Wachstums dienlich. Bei Reinkulturen von Saccharomyces cerevisiae (Hefe) bewirken Mn, Cu und Zn (optimal 7,5 Teile auf 1 Million) als Sulfate ein Ansteigen des Trockengewichts, wobei das Cu überdies die Zellteilung beschleunigt[78]). Bertrand[79]) gruppiert die 30 von ihm in lebenden Körpern ermittelten Elemente in plastische (C, N_2 usw.) und katalytische, zu welch letzteren er insbesondere das Mangan zählt. Pfeil[80]) hält die Zustandsform, in der Mn und Fe im Boden vorliegen, für maßgebend für die katalytische Kraft (gemessen mit Hilfe der Sauerstoffabspaltung aus H_2O_2). Hyazinthen reagieren nach Fracanzani[81]) durch stärkere Entwicklung und Erhöhung der Blühwilligkeit. Auch auf die Fasereigenschaften von Pflanzen übt Mangan nach Nosskowa[82]) günstige Einflüsse aus.

Mangel an Kupfer[83]) steht in ursächlichem Zusammenhang mit der „Lecksucht" des Viehes und der „Urbarmachungskrankheit" der Getreidearten, bei denen nach Lipman und Mackinney[84]) $^1/_8$ bis $^1/_{16}$ pro Mille Cu in den Wurzeln vorliegen müssen, um die Samenbildung zu ermöglichen. Auch bei Kartoffeln, Sonnenblumen, Flachs u. dgl. ist ein Fehlen an Cu von Wachstumshemmungen[85]) begleitet. In einer mehr allgemein gehaltenen Veröffentlichung betont Brenchley[86]), $CuSO_4$ sei in Mengen bis zu 4 Proz. der künstlichen Düngung auf Getreide nur von geringem Einfluß, Vanadinoxychlorid wirke schon bei Verdünnungen von 1:25000 in Nährlösungen schädlich, LiCl sei ein Stimulationsmittel, Ti beeinflusse nicht und Aluminiumsulfat, wohlgemerkt sämtlich in geringen Mengen, sei noch nicht einmal ein Stimulans. Nach Willis und Piland[87]) beeinflußt $CuSO_4$ die Eisenaufnahme durch Maispflanzen. Die oligodynamische

---

[65]) Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **11**, 489 (1932).

[66]) Kunstdünger u. Leim **29**, 130 (1932).

[67]) Knoblauch und Odland, J. Amer. Soc. Agron. **26**, 609 (1934).

[68]) Scharrer und Schropp, Landwirtsch. Versuchsstat. **121**, 175 (1934).

[69]) Brioux und Jouis, Ann. agronom. (N. S.) **5**, 190 (1935); s. Fußnote 71.

[70]) Espino und Palisoc, Philippine Agriculturist **20**, 269 (1931).

[71]) Brioux und Jouis, C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **17**, 201 (1931); s. a. Chim. et Ind. **27**, 263 (1932); Ann. agronom. **2**, 146 (1932); **3**, 310 (1933); s. Fußnote 69.

[72]) Triwosch, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **13**, 155 (1934).

[73]) Nightingale, Addoms, Robbins und Schermerhorn, Plant Physiol. **6**, 605 (1931); s. a. Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1934**, Nr. 6, 38.

[74]) C. R. Séances Soc. Biol. **107**, 1148 (1931); Biochem. Z. **269**, 329 (1934); Proc. Roy. Soc. Victoria [N. S.] **47**, 225 (1935).

[75]) Science **74**, 551 (1931).

[76]) Plant. Physiol. **7**, 697 (1934).

[77]) Gilbert, Pember, Plant Physiol. **6**, 727 (1931).

[78]) Mc Hargue, Calfee, Plant Physiol. **6**, 559 (1931).

[79]) Bertrand, Angew. Chem. **44**, 917 (1931).

[80]) Pfeil, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **23**, 129 (1932).

[81]) Fracanzani, Riv. ital. Essenze Profumi **14**, 30 (1932).

[82]) Nosskowa, Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1934**, Nr. 6, 16 (44).

[83]) Sjollema, Biochem. Z. **267**, 151 (1933).

[84]) Lipman und Mackinney, Plant Physiol. **6**, 593 (1931).

[85]) Sommer, Plant Physiol. **6**, 339 (1931).

[86]) Brenchley, J. agric. Sci. **22**, 704 (1932).

[87]) Willis und Piland, Soil Sci. **37**, 79 (1934).

Wirkung[88]) von Kupfermetall, bei der wahrscheinlich auch Kolloiderscheinungen eine Rolle spielen, ist so stark, daß bei Versuchen mit destilliertem Wasser aus Kupfergefäßen Vorsicht geboten ist, und daß sich für Aspergillus niger schon 0,00001—0,000001 Proz. Cu in Nährlösungen stimulierend betätigen können.

Über das Bor[89]) ist auch in den Berichtsjahren viel gearbeitet worden. Scharrer (z. T. mit Schropp)[90]) hat gute Heilwirkungen bei der Blattrollkrankheit der Kartoffeln und beim Mais, dagegen Borempfindlichkeit bei Getreidearten festgestellt. Auftretende Herz- und Trockenfäule von Zucker- wie Futterrüben konnte fast durchweg mittels Zusatz von 1 bis 2 mg B je Gefäß geheilt werden. Diese Wirkung beruht nicht, wie p_H-Messungen ausweisen, auf einer Verschiebung der Bodenreaktion (durch Borsäure nach der sauren Seite hin), sondern ist augenscheinlich spezifisch-physiologischen oder kolloidchemischen Reaktionen des Borations zuzuschreiben. Schkolnik[91]) hat besonders über die Bedeutung von B für Flachs, Sonnenblumen, Luzerne usw. gearbeitet. Er findet, daß bei ersterem mehr als 5 mg B je Liter Nährlösung (Mn, Al, Cu, J usw.) giftig wirken, während bei Bodenkulturen Dosen von 0,8 bis 1,6 mg B je kg von 25proz. Erntesteigerungen begleitet sind.

Am Beispiel des Rotkohlplasmas hat Kaho[92]) das Verhalten von Zink-, Kadmium- und Kobalt-Salzen untersucht und dabei bemerkenswerterweise ermittelt, daß auch die Anionen von erheblicher Bedeutung sind; er gibt dafür abnehmende Wirksamkeitsreihen:

Zn-Salze: $Br > Cl > NO_3 > CH_3 \cdot COO > SO_4$,
Cd-Salze: $J > NO_3 > Cl, CH_3 \cdot COO > Br > SO_4$,
Co-Salze: $CNS > Br, NO_3 > Cl, CH_3 \cdot COO > SO_4$.

ZnO (neben CuO) kann nach Horsfall[93]) zur Bekämpfung der Welkkrankheit junger Tomatenpflanzen dienen. Mokragnatz[94]) findet Kobalt gegen Aspergillus niger ohne, Nickel dagegen von günstiger Wirkung, wobei es teilweise von der Pflanze fixiert wird (Bertrand hat sowohl Co, als auch Ni in Pflanzen festgestellt).

Anorganische Quecksilber-Verbindungen wirken durchweg wachstumsschädlich (z. B. gegen Lupinus albus[95]); auch Blei, von dem Bertrand[96]) 0,207—0,261 g im kg normaler Ackererde gefunden hat, ist eher hemmend als günstig. Eisen[97]) ist u. a. von Bedeutung bei der Wachstumsförderung durch Humussäure und kann z. B. aus Thomasmehl in eisenarmen Boden übergehen. Montet[98]) hat Untersuchungen über Zusatz von 0,17 bis 17 g UO_2 je 1 kg Boden angestellt; bei 0,17 g betragen die Mehrerträge an Getreide bzw. Balsaminen 66 bzw. 149 Proz.; größere Gaben stören. Die Veröffentlichungen von Stoklasa[99]), Sartory, Meyer und Ernst[100]) sowie Lepape und Trannoy[101]) beziehen sich auf radioaktive Bodenelemente im allgemeinen bzw. auf ihre Fixierung durch die Pflanzen. Nach Bambacioni-Mazzetti[102]) heben die Salze von Beryllium, Zirkon und Palladium schon in $1^0/_{00}$igen Lösungen die geotropische Sensibilität der Wurzeln auf, wobei sich jedoch Be bedeutend weniger aktiv zeigt als Pd und Zr. Auch Brenchley[103]) bestätigt die schweren Störungen durch Palladiumchlorid und bezeichnet weiter Rubidiumsulfat als indifferent. Scharrer und Schropp[104]) vergleichen das Chromi- und das Chromat-Ion (Sandversuche), die sich in höheren Dosen beide als ertragshemmend herausstellen (ersteres weniger als letzteres); Vanadin schädigt nach den gleichen Autoren[105]) in den meisten Fällen die Entwicklung von Kulturpflanzen (nur vereinzelte Ertragssteigerungen bei geringen Mengen).

Für Arsen[106]) ist bemerkenswert, daß zu hohe Gaben an Arseniat-Schädlingsmitteln durch Anreicherung in den Wurzeln oder Reaktion mit Gluziden noch Ertragsschädigungen der nächsten Fruchtfolge nach sich ziehen können. Schwefel hilft die Bodenphosphate[107]) lösen, indem er die Azidität steigert[108]); die Bakterienzahl geht zurück, und auch der elektrische Bodenwiderstand nimmt ab. Die Sulfaternährung wird verbessert, wobei jedoch interessant ist, daß Gips neben Phosphaten nur bei Luzerne ertragsbegünstigend wirkt. Nach Nightingale, Schermerhorn und Robbins[109]) beeinflußt Schwefelmangel den Stoffwechsel der Tomate in der Art, daß bei dicken Zellwänden und Reichtum an Kohlehydraten sowie Nitraten das Dickenwachstum im ganzen zurückbleibt. Wie Phosphor, so ist auch Schwefel maßgebend für die Verwertung des Eisens durch Ananas und Mais[110]). SO_2 in Wasser stört noch bei einem Lösungsverhältnis[111]) von 1:500 bis 1:50000 (bei

[88]) Z. Immunitätsforschg exp. Therap. **74**, 455 (1932); Ann. Igiene **41** (N. Serie 15), 612 (1931); Arch. Mikrobiol. **4**, 301 (1933).

[89]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **1934**, Nr. 3, 22; Nr. 10, 50 (1934).

[90]) Schropp, Umschau Wiss. Techn. **38**, 128 (1934); Landwirtsch. Jb. **79**, 977 (1934).

[91]) Schkolnik, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [7] **1933**, 1163; C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. **1**, 141; **2**, 104 (1934); **1935** II, 167.

[92]) Kaho, Z. wiss. Biol., Abt. E. Planta, Arch. wiss. Bot. **18**, 664 (1933).

[93]) Horsfall, Canner **80**, Nr. 5, 12 (1935).

[94]) Mokragnatz, Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 61 (1931).

[95]) Amer. J. Bot. **18**, 598 (1931).

[96]) Bertrand, C. R. Acad. Sci. **196**, 826 (1933).

[97]) Soil Sci. **33**, 413 (1932); Phosphorsäure **5**, 95 (1935).

[98]) Montet, C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **18**, 28 (1932).

[99]) Stoklasa, Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. Abt. A **61**, 161 (1932).

[100]) Sartory, Meyer und Ernst, C. R. Acad. Sci. **198**, 197 (1934).

[101]) Lepape und Trannoy, C. R. Acad. Sci. **199**, 803 (1934).

[102]) Bambacioni-Mazzetti, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **20**, 125 (1934).

[103]) Brenchley, Ann. appl. Biol. **21**, 398 (1934).

[104]) Scharrer und Schropp, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **37**, 137 (1935).

[105]) Scharrer und Schropp, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **37**, 196 (1935).

[106]) Science, New York **73**, 622 (1931); J. Pharmacol. exp. Therapeutics **44**, 171 (1932).

[107]) Kalushski, Düng. u. Ernte (russ.) **1931**, 718; Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) **5**, 117 (1932).

[108]) Itano, Matsuura, Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forschg. **5**, 163 (1931).

[109]) Nightingale, Schermerhorn und Robbins, Plant Physiol. **7**, 565 (1932).

[110]) Soil Sci. **37**, 85 (1934).

[111]) Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **9**, 182 (1933).

1:5000000 stimulierend). Bedeutsam ist ein an Raps gewonnener Befund von Bertrand und Silberstein[112]) über die Wichtigkeit der Sulfate; entzieht man nämlich dem Versuchsboden die löslichen Sulfate durch Bariumnitrat weitgehend, so stellen sich erst nach Zusatz von Na_2SO_4 erhebliche Ertragssteigerungen ein. Die toxische Wirkung des Selens[113]) bei Weizen wird u. a. durch Schwefel gehemmt. Über Jod liegen naturgemäß recht zahlreiche Beiträge vor, die allgemein sowohl die Jodverteilung[114]) in Pflanze und Samen als auch das Vorkommen im Boden[115]) oder in Düngemitteln und seine Bedeutung betreffen[116]). Nach Scharrer und Schropp[117]) sind einigermaßen hohe Gaben an Jod, Jodid, Jodat und Perjodat keimungsungünstig (und zwar J am meisten, dann Jodat bzw. Perjodat) und vermindern stets das Erntegewicht; geringe Dosen bringen gegenüber der Grunddüngung nur in vereinzelten Fällen bescheidene Besserungen. Nehring, Zielstorff und Schmidt[118]) haben den günstigen Einfluß studiert, den Jod auf Ertrag, Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Wiesengras ausübt. Von Beaumont und Karns[119]) ist ermittelt worden, daß bei Steckrüben 2 kg KJ verglichen mit 2 kg KCl (beides je ha) kaum einen Ausbeuteunterschied, dagegen wohl eine Steigerung des J-Gehalts um 100 Proz. bedeuten. Nach Mc Hargue, Young und Calfee[120]) genügt der Jodgehalt der gebräuchlichen Düngemittel (Chilesalpeter, Mineralphosphat, Kalkstein) meist zur Deckung des durchschnittlichen Jodbedarfs. Von Kieselfluornatrium, das ja meist mit Kalkzusatz als Pflanzenschädlingsmittel[121]) Anwendung findet und dessen Spritzrückständen man im Gegensatz zu Arsenverbindungen Ungefährlichkeit[122]) nachrühmt, sind noch 300 lbs/acre pflanzenunschädlich. Für Chlor-Ionen, deren Anwesenheit in Weinlaub auch als Diagnose[123]) dienen kann, ist wichtig, daß sie die Nitrifikation von Stickstoff- oder Ammoniakdüngern gegenüber Sulfationen[124]) verringern (NH_4Cl kann also im Düngewert nicht gleich $(NH_4)_2SO_4$ gesetzt werden).

Das Grenzgebiet der Kolloidzusätze[125]) kann in vorliegendem Zusammenhange lediglich gestreift werden, da es sich hierbei in erster Linie um Speicher- oder Pufferwirkungen, dagegen weniger um Spurelementreaktionen handeln dürfte. Von der Aktivkohle ist beispielsweise bekannt, daß man sie als einen gewissen Ersatz für Humus ansprechen kann. Sie regelt infolge ihrer großen Oberflächenentwicklung die Wasseraufnahme seitens der Pflanzen und hemmt Verdunstung und Wärmeverluste im Boden; gleichzeitig steigert sie den osmotischen Druck der Bodenlösung, wodurch die Nährstoffe leichter von den Wurzeln aufgenommen werden können.

Bei der Düngung mit Kohle, die etwas umkämpft ist, vereinigen sich Kolloid- und Spurelementwirkungen mit CO_2-Bildung und chemischen wie mechanisch-physikalischen Vorgängen (z. B. Bodenlockerung). Ohne im einzelnen auf diese Sonderfragen einzugehen, sei auf einschlägige Beiträge von Schachno[126]), Lieske[127]), Geiler[128]), Köhn[129]), Fuchs[130]) mit Gagarin und Kothny sowie G. v. Strünck[131]) verwiesen.

D. Patente.

Um eine Überlastung mit Zitaten zu vermeiden, mag davon Abstand genommen sein, über diejenigen Patente zu berichten, die sich einerseits direkt auf Magnesiumdünger[132]) und anderseits auf die ungeheuer vielgestaltigen Mischdünger beziehen, die, wie das Beispiel der amerikanischen mixed fertilizers beweist, aus den mannigfachsten Einzelteilen zusammengesetzt sein können.

Niese (DRP. 15028/1881) empfiehlt Wasserglaszusätze. Kern (DRP. 278492/1914) versetzt Zellstoffablaugen mit mineralisch-organisch verunreinigter Kieselgur. Amies (DRP. 409/1877) bringt Kohlenstoff mit $FeSO_4$ und Pottasche/Soda zusammen. Lemmermann (DRP. 384576/1920) will durch Mischung von Phosphatdüngern mit SiO_2[133]) (100 kg Aktivkieselsäure auf 100 kg Thomasmehl oder 50 kg Wasserglas auf 150 kg Superphosphat) an Phosphorsäure sparen[134]). Lo-Monaco (DRP. 381362/1930) behandelt Humuserde mit Chlor. Die Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte in Rosenberg

---

[112]) Bertrand und Silberstein, Chim. et Ind. **29**, 255 (1933).

[113]) Hurd-Karrer, J. agric. Res. **49**, 343 (1934); **50**, 413 (1935).

[114]) Glimm, Halasa, Biochem. Z. **243**, 88 (1931); Shirahama, Shimizu, Bull. agric. chem. Soc. Japan **8**, 4 (1932).

[115]) J. Ass. off. agric. Chemists **18**, 314 (1935).

[116]) Scharrer, Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. Abt. A **61**, 1 (1932).

[117]) Scharrer und Schropp, Biochem. Z. **236**, 187 (1931); **239**, 74 (1933).

[118]) Nehring, Zielstorff und Schmidt, Landwirtsch. Jb. **76**, 505 (1932).

[119]) Beaumont und Karns, Science, New York (N. S.) **76**, 567 (1932).

[120]) Mc Hargue, Young und Calfee, J. Amer. Soc. Agron. **27**, 559 (1935).

[121]) J. econ. Entomol. **24**, 263, 490 (1931).

[122]) Ind. Engng. Chem. **24**, 229 (1932).

[123]) Commonwealth Australia J. Council sci. ind. Res. **7**, 29 (1934).

[124]) Kulik, Düng. u. Ernte (russ.) **1931**, 744.

[125]) Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **22**, 281 (1931); **35**, 102 (1934); Z. Volksernähr. Diätkost **10**, 3 (1935): Kieselsäure; Przemysl chem. **16**, 4 (1932): Aktivkohle.

[126]) Schachno, J. chem. Ind. (russ.) **8**, Nr. 14, 12 (1931).

[127]) Lieske, Brennstoff-Chem. **12**, 426 (1931).

[128]) Geiler, Braunkohlenarch. **1932**, Nr. 36, 43.

[129]) Köhn, Angew. Chem. **45**, 281 (1932).

[130]) Fuchs, Biochem. Z. **259**, 85 (1933).

[131]) G. v. Strünck, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **29**, 117 (1933).

[132]) Zum Beispiel DRP. 342971/1919, 548986, 551258/1930, 556779/1928, 609225/1932; Brit. P. 364033/1930, 368559, 369027, 377720, 382127/1931; Franz. P. 691396 und 39701/1931, 696906, 708926, 722378/1930, 730245, 738847/1932, 764218/1933, 769331/1934; Poln. P. 15380/1929; USA. P. 1913539/1930; Russ. P. 35857/1933.

[133]) Vgl. Schneidewind, Lehrb. über d. Ernährung d. landwirtsch. Kulturpfl., 2. Aufl. (Berlin 1917), 1027; Kleeberger, Grundzüge der Pflanzenernährungslehre usw., II. Teil, Bd. 1 (Hannover 1915), S. 126; Landwirtsch. Versuchsstat. **30**, 160 (1884).

[134]) Wansart, Silbermann, Österr. Pat. 125177, 128351/1931; Kappen, DRP. 569732, 569734, 571232, 572899, 572900/1931.

(Oberschlesien) (DRP. 451409/1921) vermahlt Phosphorite mit Alkali-Magnesium-Salzen. W. de Haën und F. Steimmig (DRP. 435799/1921) erzielen kolloide Phosphorsäuredünger aus 200 kg Phosphoritpulver, 40 kg Natronzellstofflauge mit 50 Proz. Trockengehalt und 100 kg Wasser in einem Mahlwerk (30 Stunden), während die Maschinenbau-Anstalt Humboldt (DRP. 416062/1921) eine Natriumphosphatlösung (20 Teile $Na_3PO_4 \cdot 12$ aq in 300 Teilen H_2O) unter Zusatz von 1 Teil Kirschgummi mit Chlorkalziumlösung (8 Teile $CaCl_2$ in 40 Teilen H_2O) in einer Kolloidmühle fällt. Die gleiche Gesellschaft (DRP. 437515/1924) will Braunkohlenaschen bis zur Sinterung oxydierend brennen und sie dann vermahlen. Die Endlaugenkalk-G. m. b. H. (DRP. 391617, 398645/1922) erzielt Düngemittel aus Kaliendlauge und gebranntem Kalk/Dolomit. Nach einem Vorschlag der Plausons Forschungsinstitut-G. m. b. H. (DRP. 390793/1921) soll Feldspat mit Alkali/Erdalkali-Chloriden/Nitraten bei unter 400° verschmolzen werden. Die I. G. (DRP. 443130/1925) propagiert Eisenformiat als Reizdünger.

Gardner (DRP. 542357/1929, Franz. P. 688255/1930) empfiehlt Zusatz von MnO_2[135]) und TiO_2 zu Düngern, z. B.

Ammonsulfat + etwa 5 Gew.-Proz. Titanit + Spuren MnO_2,
Kaliumsulfat + etwa 5 Gew.-Proz. $MgO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ + geringe Mengen MnO_2,
Superphosphat + etwa 3 Gew.-Proz. TiO_2 + etwa 2 Gew.-Proz. MnO_2.

Mit einem Versuchsdüngemittel aus 40,4 Proz. TiO_2 + 28,3 Proz. CaO + 30,3 Proz. SiO_2 + 1 Proz. Pyrolusit können nach der Patentschrift folgende Ergebnisse erzielt werden (Gesetz vom Minimum?, Bodenart?):

1. Zuckerrübenerträge in t/ha

bei Düngung mit 300 kg Ammonsulfat	26
bei Düngung mit 300 kg Kaliumsulfat	28
bei Düngung mit 300 kg Superphosphat	25
bei Düngung mit 300 kg Chilesalpeter	26,8
bei Düngung mit 120 kg Versuchsdüngemittel	56
bei Düngung mit 60 kg Versuchsdüngemittel + 150 kg Ammonsulfat	38
bei Düngung mit 60 kg Versuchsdüngemittel + 150 kg Kaliumsulfat	42
bei Düngung mit 60 kg Versuchsdüngemittel + 150 kg Superphosphat	37
bei Düngung mit 60 kg Versuchsdüngemittel + 150 kg Chilesalpeter	42
ohne Düngung	22

2. Weizen/Hafer-Erträge

bei Düngung nur mit Ammonsulfat	1
bei Düngung nur mit Kaliumsulfat	1,5
bei Düngung nur mit Natriumnitrat	1,6
bei Düngung nur mit Superphosphat	1,6
bei Düngung mit Ammonsulfat + Versuchsdüngemittel	2,8
ohne Düngung	0,6

3. Kartoffelerträge

ohne Düngung	500 kg
mit Chilesalpeter	590 kg
mit Versuchsdüngemittel allein	900 kg
mit Versuchsdüngemittel + Chilesalpeter	800 kg

[135]) Siehe auch USA. P. 1852687; Belg. P. 363644, 371268/1930.

Die Asahi Glass Co. Ltd. (DRP. 506938/1922) hat sich die Erhöhung der Wirksamkeit von Düngemitteln durch kolloides Magnesiumsilikat als Treibmittel schützen lassen (es genügen schon 3600 g Mg-Silikat je ha). Ein auf das Gewichtsausbringen 100 des Kontrollversuchs bezogener Befund an Tomaten gibt nachstehendes Bild:

	Kontrollversuch	SiO_2-Hydrat allein	Mg-Silikat
20. Aug.	100	122,2	210,7
25. Aug.	100	115,4	127,5
1. Sept.	100	116,7	146,7
8. Sept.	100	142,0	88,5
15. Sept.	100	79,1	89,4
19. Sept.	100	72,3	65,6
28. Sept.	100	98,1	56,9
Mittel	100	105,5	112,1

Bei einem Versuch zu Blumenkohl beläuft sich das Mittelgewicht eines Kopfes ohne Magnesiumsilikat auf 2,60 kg ± 0,20, dagegen mit Magnesiumsilikat auf 3,56 kg ± 0,25. Wenn zu Kartoffeln 25000 kg Stallmist ohne und mit (3600 g) Magnesiumsilikat je ha gegeben werden, dann betragen die Ertragssteigerungen durch das Silikat 95—97 Proz.; bei Chlorkalium - Superphosphat - Harnstoff - Salpeter - Grunddüngung gestalten sich die Erträge wie folgt:

ohne Magnesiumsilikat		mit Magnesiumsilikat
160	⟶	193
152	⟶	174
152	⟶	171

Nach dem Zusatz-DRP. 508170/1923 der Asahi Glass Comp. Ltd. wird das Magnesiumsilikat mit einem tierischen oder pflanzlichen Kolloid gemischt.

Streicher (DRP. 510097/1927, 563067/1931) geht in der Weise vor, daß er weicherdigen Rohphosphaten Sulfate/Chloride der Alkalien/Erdalkalien (Gips, Kainit, Chlorkalium) zusetzt und dann aus dem Gemisch durch Einwirkung von Humussäuren des Torfstaubes mittels eines kolloidchemischen Vorganges Schwefelsäure bzw. Chlor freimacht, die sich nunmehr ihrerseits aufschließend betätigen (in Futtersilos od. dgl.).

Rauch (DRP. 491092/1926, USA. P. 1786651/1927) gibt an, daß durch Aufschluß von eiweißähnlichen Körpern oder organischem Eiweiß (z. B. Pepton usw.) mit Phosphor- oder Salzsäure Mittel entstehen, die im Boden die Bakterientätigkeit anregen und die lösliche Phosphorsäure besser ausnutzen (in homöopathischen Dosen); Mischung mit anderen Düngern ist möglich.

Die I. G. (DRP. 553413/1930: Teupel) oxydiert Sulfitablauge unter Zusatz von Kalk, Kalisalzen od. dgl. mit Luft. Ihr DRP. 551437/1930 (Vierling) betrifft die Aufarbeitung von Ablaugen des Ammoniumbisulfit (statt Kalziumbisulfit)-Zellstoffverfahrens durch Eindampfen bis zur Trockne und Mahlen (Dünger mit 30—40 Proz. organischer Substanz und 5—10 Proz. N). Topfversuche mit Hafer liefern mit 0,6 g N je Topf nachstehende Ergebnisse:

	Trockensubstanz
mit Ammonsulfat	76,5 g
mit Ammonsulfatsalpeter	76,6 g
mit Natronsalpeter	75,9 g
mit Ammoniumbisulfitablauge-Dünger	77,6 g

Ihnen entsprechen Zuckerrüben-Feldversuche (etwa 80 kg N, 86 kg P_2O_5 und 120 kg K_2O/ha):

	Erträge dz/ha
ohne N	363
mit Ammonsulfatsalpeter 26,5 Proz. N	395
mit Ammoniumbisulfitablauge-Dünger 11,6 Proz. N	410

Mehrertrag gegenüber stickstoffreier Düngung	Fehlergrenzen
± 11	—
± 16	32
± 10	47

Im DRP. 561487/1930 (Franz, Palm) endlich wird vorgeschlagen, die ammoniakhaltigen Zellstoffablaugen nach Zusatz von weiteren Ammoniakmengen bei etwaigem Einwirkenlassen oxydierender Gase bis auf 200° unter Druck zu erhitzen; es entstehen Dünger mit 7 oder 10 oder 14 Proz. N.

Häusser (DRP. 509524/1927) verbessert schwere Kulturböden durch Feinkoks/Koksgrus-Zusatz; Buschbohnen bringen z. B. auf Lehmboden mit 16 Liter Koksgrus je qm auf etwa 25 cm Tiefe 50 Proz. Mehrertrag gegenüber unbehandelten Parzellen und noch immer 15 Proz. gegenüber Torfmullparzellen. Vanderputten (DRP. 560040/1930) versetzt 100 kg Hochofenschlacke (1,5 Proz. S als CaS) mit 29 kg H_2SO_4 (60° Bé) und 15 kg Wasser, kühlt ab, mahlt und fügt 1300 kg geschmolzenes Ammonnitrat (150°) hinzu; der gewonnene Dünger hat 32 Proz. N. Guttmann und Weise (DRP. 490567/1926) mischen Hochofenschlackensand mit Hochofenschlacke im kristallinen Zustand. Die Eisen- und Stahlwerk Hoesch A. G. (DRP. 502436/1928) schlägt geschmolzener Hochofenschlacke Stoffe zu (Alkalien, Gichtstaub, Kalisalze), die den Übergang in kolloide Form erleichtern. Die Gewerkschaft ver. Constantin d. Große (DRP. 543120/1929) schließt Hochofenschlacke mit 60proz. Salpetersäure auf (Dünger mit 24,9 Proz. N). Pirlet (Franz. P. 727919/1931) behandelt derartige Aufschlüsse mit Ammonkarbonat oder mit Ammoniak und Kohlensäure.

Brown Co. (USA. P. 1880058/1929: Vannah) verbessern Torfböden durch Zusatz von $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $AlCl_0$.

Auf eine interessante Wirkung von Natriumpyrophosphat u. dgl., mit dessen Lösung oberirdische Pflanzenteile behandelt werden, machte die I. G. (DRP. 505179, Holl. P. 28314/1930) aufmerksam; durch Steigerung der Wirksamkeit der pflanzlichen Proteasen (gegebenenfalls Zusatz schwacher Säuren oder saurer Salze) kommt es zum Frühtreiben. Nach Franz. P. 756614/1933 neutralisiert die I. G. die bei Herstellung von Aktivkohle durch Erhitzen kohlenstoffhaltiger Stoffe mit flüssigen oder gelösten Aktivierungsmitteln erhaltenen, unausgewaschenen Zwischenprodukte, oder sie behandelt die beim gemeinsamen Verkohlen C-haltiger Stoffe mit P_2O_5 gewonnenen Produkte entsprechend. Im Franz. P. 760594/1933 streift die I. G. die Frage des Zusatzes von SiO_2 zu Düngern (Lagerbeständigkeit).

Nach Traube (DRP. 573435/1931) kann der Bodenertrag allgemein durch Zusatz von nicht giftigen Stoffen oder Stoffextrakten mit starker Oberflächenaktivität/Grenzflächenaktivität gesteigert werden (z. B. Extrakte von Pflanzen, Gallen oder gallensauren Salzen, auch in Mischung mit Düngemitteln). Kissel[136]) gelangt nach Tschech. P. 40459/1930 dadurch zu organisch-mineralischen Stimulationsdüngemitteln, daß er auf Braunkohle, Lignite, Sapropel oder überhaupt auf sauerstoffreiche Kohlenstoffkörper gemeinsam mit 5—15 Proz. Kalk Stimulatorlösungen wie Vanillin, m-Dianisidin oder Aminosäuren zur Einwirkung bringt. Wolf (Franz. P. 767602/1934) schlägt insbesondere Ga, Ge und Ti als Spurelemente vor; er verwendet z. B. auf 100 kg NH_4NO_3 rund 100 mg GeO_2 neben 1000 mg TiO_2. Als weitere Zuschläge kommen Fe/Mn-Verbindungen sowie Bodenverbesserungsmittel wie Löß, Kaolin, Torf, Kalk oder Kohlenaschen in Frage, die größere Mengen der genannten Elemente enthalten. Für sich und in bedeutenderen Dosen angewandt, dienen die Verbindungen des Ge/Ga zur Unkrautvertilgung.

Die Virginia-Carolina Chemical Corp. (USA. P. 2005617/1932: Genz) stellt ein Superphosphat mit den Spurelementen Mn, Zn, Cu, Mg usw. her, indem sie schon dem Rohphosphat die entprechenden Karbonate in solchen Mengen zugibt, daß davon unter Einbeziehung der Aufschlußsäure 3,58 Proz. vorliegen; auch der manganhaltige Phosphatschlamm vom Parkerisieren läßt sich vorteilhaft durch H_2SO_4-Aufschluß verarbeiten.

[136]) Kissel, Chim. et Ind. **29**, Sonder-Nr. 6b, 705 (1933).

Berichtigung.

Infolge der Zeitverhältnisse ist es nicht möglich gewesen, die Autorkorrekturen zur Arbeit W. V. Metcalf, „Die kinetische Deutung des osmotischen Druckes", Kolloid-Z. **90**, 11 (1940), rechtzeitig zu berücksichtigen. Es sind daher folgende Verbesserungen nachzutragen:

S. 14 rechte Spalte Z. 13 muß es heißen: „$\overline{Pt} = \overline{Pc} + Pe + P\varepsilon$ oder $\overline{Pt} - \overline{Pc} = Pe + P\varepsilon$." ($\overline{Pt}$ und $\overline{Pc}$ stellen die thermischen und Kohäsivdrucke an der Oberfläche unter dem höheren Druck $Pe + Pc$ dar.) Sinngemäß ergibt sich dann 12 Zeilen weiter unten: „Die Subtraktion ergibt: $(\overline{Pt} - Pt) - (\overline{Pc} - Pc) = P\varepsilon$. Diese Gleichung kann nur gelten, wenn $(\overline{Pt} - Pt) > (\overline{Pc} - Pc)$, . . ." Die Formel auf der 7. Zeile von unten muß lauten: $\underline{Pt} + \underline{Ps} = \underline{Pc} + \underline{Pe}$.

S. 15 linke Spalte Z. 6: Statt „$\partial Pt/\partial D > \partial Pc/\partial D$" lies: „$\partial Pt/\partial D > dPc/dD$".

Z. 35: Statt: „$\underline{Pd'} - \underline{Pd}$" muß es heißen: „$\underline{P'd} - \underline{Pd}$", ebenso Z. 38.

S. 15 rechte Spalte Z. 16: „solange $\overline{P'd} - \overline{Pd} < \overline{Ps}$".

Z. 31: „Es ließe sich leicht feststellen, daß ein solcher Gleichgewichtszustand erreicht ist, . . ."

Anmerkung 11 muß heißen: E. Ernst und J. Koetzkás.

Zu S. 12 rechte Spalte „Callendars Dampfsieb-Theorie" kommt als Zitat hinzu: Proc. Roy. Soc., Ser. A **80**, 466 (1908).

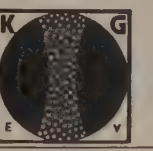
Zu Anmerkung 24 kommt das Zitat hinzu: Z. physik. Chem. **93**, 275 (1919).

Schließlich ist der Satz: „Aus dem Oberlin College, Ohio, USA." zu streichen, da der Verfasser nicht Mitglied dieser Institution ist.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2



Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Februar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
Pomosin-Werke, Komm.-Ges. Fischer & Co., Frankfurt a. M.

Tagesnachrichten

Berlin. Am 18. April wurde in den Siemens-Werken ein Laboratorium für Übermikroskopie gegründet, das auch Gästen, also Mitarbeitern wissenschaftlicher Institute, sowie Angehörigen industrieller Unternehmungen zur Verfügung steht. Es wurden einführende Vorträge gehalten von Prof. Siebeck, Dr. Riehm, Prof. Lembke, Prof. Eitel, Dr. Schmieder und Dr. Meldau.

Geh. Reg.-Rat Dr. K. A. Hofmann, emer. Prof. für anorganische Chemie und Ehrensenator der Technischen Hochschule Berlin, feierte am 2. April seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. phil. h. c. Dr.-Ing. K. Becker, General der Artillerie und Chef des Heereswaffenamtes, Ritter höchster Orden, Ordinarius für Wehrtechnik, Physik und Ballistik an der Technischen Hochschule Berlin und Dekan ebenderselben Wehrtechnischen Fakultät,

Präsident des Reichsforschungsrates, Senator der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Mitglied der Preuß. Akademie der Wissenschaften und der Akademie für Bauwesen, dem soeben in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Verdienste auf militärtechnischem Gebiet die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen wurde, ist am 8. April im 61. Lebensjahr gestorben.

Das Kaiser-Wihlelm-Institut für Biologie Berlin-Dahlem bestand am 20. März 25 Jahre.

Breslau. Dr. O. Neunhöffer wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität und Technischen Hochschule ernannt.

Clausthal. Dr. M. Linhard, Dozent für Chemie an der Bergakademie Clausthal, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Dresden. Dr. phil. habil. W. Albrecht wurde unter Zuweisung an die Chemische Abteilung der Technischen Hochschule Dresden zum Dozenten für Anorganische und Analytische Chemie ernannt.

Dozent Dr. K. Schwabe, Chemische Abteilung der Technischen Hochschule Dresden (spezielle Gebiete der physikalischen und Elektrochemie sowie Zellstoffchemie), wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Freiburg i. Br. Am Chemischen Institut der Universität wurde eine Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie errichtet und dem Direktor des Instituts, Prof. Staudinger, unterstellt. Gleichzeitig wurde eine Gemeinschaft zur Förderung dieser Forschungen im Chemischen Laboratorium begründet unter dem Vorsitz von Reichskommissar E. Tscheulin, Präsident der Industrie- und Handelskammer.

Gießen. Dr. H. Reinhold, o. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Gießen, ist als Hauptmann und Bataillonskommandeur im Reservelazarett Aschaffenburg im Alter von 46 Jahren gestorben.

Laibach (Jugoslawien). Prof. Dr. M. Samec wird Ende April auf Einladung der Deutschen und der Leipziger Chemischen Gesellschaft in Berlin und Leipzig, desgleichen in Heidelberg, Vorträge über Themata aus seinem Spezialgebiet „Kolloidchemie der Stärke" halten.

Leipzig. Unser Mitglied Dr. rer. nat. W. Mischke, Leipzig, Privatassistent von Prof. Wo. Ostwald, ist am 31. März im Alter von 29 Jahren gestorben.

Prof. Wo. Ostwald erhielt das Kommandeurkreuz des bulgarischen Alexander-Ordens.

Marburg. Geh. Rat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. R. Schenck, Marburg, Vorsitzender der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, wurde anläßlich seines 70. Geburtstages die Robert-Bunsen-Gedenkmünze verliehen.

München. Dr.-Ing. et Dr. med. habil. Karl Dirr wurde zum Dozenten für klinische und physiologische Chemie an der Universität ernannt.

Rostock. Prof. Dr. Richard Stoermer, emer. Ordinarius für organische Chemie, vollendete am 15. April das 70. Lebensjahr.

Stanford University (California USA.). Prof. Dr. J. W. Mc Bain erhielt die Davy-Medaille der Royal Society London für seine Untersuchungen über Kolloidelektrolyte.

Stuttgart. Dr. E. Sauer, n. b. a. o. Prof. für Chemie (Kolloidchemie und chemische Technologie) an der Technischen Hochschule Stuttgart, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Wien. Dr. G. Koller, Dozent für organische Chemie (Flechtensäuren), Wien, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Jenaer Glaselektroden

für p_H-Messung und

potentiometrische Titration

D.R.P. ang.

Neues hochleitendes Sonderglas

daher: geringer elektrischer Widerstand

bei guter mechanischer Festigkeit und

geringer Alkaliabgabe

Bitte Druckschrift 5960 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Collodiumwolle

für Lackzwecke

Anerkannt gleiche Qualität wie Linters-Collodiumwolle • Seit Jahren in vielen Betrieben mit Erfolg eingeführt • Lieferung auch größerer Mengen sofort möglich.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

Kinetik der Phasenbildung

Von Dr. **Max Volmer**

o. Professor und Vorsteher des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin

XII, 220 Seiten, mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen im Text
Preis RM 19.—, in Leinen geb. RM 20.—

Die chemische Reaktion, Band IV
Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

Der disperse Bau der festen Systeme

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme

Von Prof. Dr. **D. Balarew**

Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Sofia

Mit einer Einführung von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig

VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen. Preis RM 10.—, in Leinen geb. RM 11.50

(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte", Band 50)

Das Buch ist nicht nur die erste zusammenfassende Behandlung dieses Gebietes. Es wird auf lange Zeit hinaus auch die beste und gründlichste bleiben, auf welche jeder zurückgreifen muß, der sich mit den Problemen der Neuentstehung von Phasen beschäftigen will.

Zeitschrift für physikalische Chemie

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Hellige Photozellen-Kolorimeter
zur quantitativen chemischen Analyse, Dauerregistrierung, Durchflußmessungen (s. Abb.)

Hellige Geissler-Polarograph
zur qualitativen und quantitativen Analyse

Hellige Elektrophorese-Apparat
n. Tiselius, zur Charakterisierung u. Trennung von hochmolekularen Stoffen und anderen wichtigen kolloidalen Substanzen

Potentiometer · Komparatoren
Polarimeter usw. Verlangen Sie Liste 10 ko.

F. Hellige & Co., Freiburg i. Br.

Die Ultrazentrifuge

Theorie, Konstruktion und Ergebnisse

Von Prof. Dr. **The Svedberg**, Dir. des Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala und Dr. **K. O. Pedersen**, Forschungsassist. am Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala

Unter Mitarbeit von

J. H. Bauer und **E. G. Pickels**, New York — **G. Boestad**, Stockholm — **E. O. Kraemer** und **J. B. Nichols**, Wilmington, Delaware — **O. Lamm**, Upsala — **A. S. Mc Farlane**, London, und **R. Signer**, Bern

XII, 433 Seiten, mit 154 Abb. und zahlreichen Tabellen (1940) Preis RM 35.—, in Leinen geb. RM 37.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 7) Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Univers. Leipzig

Von der allgemeinen Theorie der Sedimentation bis zu den kleinsten Einzelheiten der Versuchsmethodik ist in diesem Buche alles berücksichtigt, was zur Ultrazentrifugenforschung gehört. Es enthält erstmalig eine genaue, reichlich durch Skizzen ergänzte und alle Hilfsapparate umfassende Beschreibung der Konstruktion der Svedberg'schen Ultrazentrifugen sowie der Luftturbinen-Ultrazentrifuge von Bauer und Pickels (letztere aus der Feder der Erbauer). Eine ausführliche Darstellung der bisher erzielten Ergebnisse und ein vollständiges, nach Jahren geordnetes Literaturverzeichnis machen das Werk auch für Fernerstehende wertvoll. ***Chemische Fabrik***

Einführung in die technische Fließkunde

Von **G. W. Scott Blair**, M. A. (Oxon), Ph. D. (Lond.), A. I. C.
Head of the Chemistry Department, National Institute for Research in Dairying, University of Reading Part-time Lecturer in Colloids, Sir John Cass Technical Institute, City of London

Deutsche Ausgabe von **H. Kauffmann**, Leipzig

VIII, 132 Seiten, mit 20 Abb. im Text und auf 1 Tafel (1940) Preis RM 8.—, in Leinen geb. RM 9.—

In vorliegendem Buche sind die technischen und experimentellen Erkenntnisse über die technische Fließkunde zusammengefaßt. Der Autor vermittelt in zuverlässiger Übersicht die neue Entwicklung dieses schwierigen, auch phänomenologisch überaus reichhaltigen Gebietes. . . . Das Buch eignet sich nicht nur zur Einführung Studierender und Chemiker in die technische Fließkunde, insbesondere in die technische Viskosimetrie, sondern vermittelt auch dem Fachmann eine zuverlässige Übersicht.
Melliand-Textilberichte

Das Buch ist einfach und verständlich geschrieben, und besondere Anerkennung verdient die klare und gute Übersetzung durch H. Kaufmann. ***Seifensieder-Zeitung***

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für **Membranapparaturen**

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

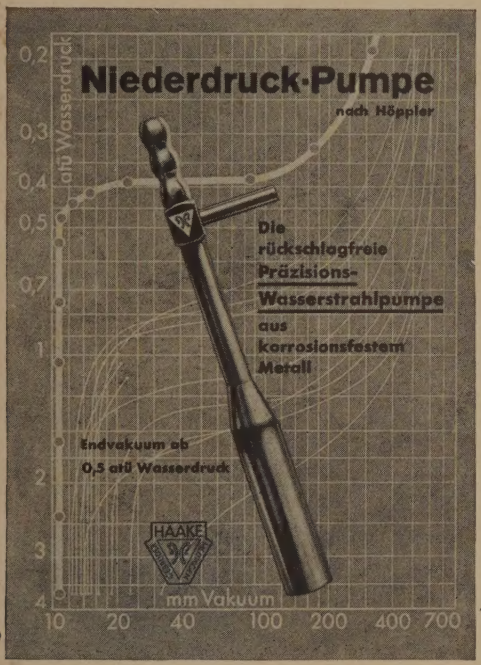
Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Registrier- und Diagrammpapiere

in Rollen-, Streifen- und Scheibenform

EMIL HOLTZMANN · SPEYER/RHEIN



Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

Dielkometer

Meßgerät für dielektrische Untersuchungen bei Hochfrequenz
Meßzellen für die verschiedenartigsten Stoffe und Zwecke
Eichsubstanzen höchster Reinheit mit bestimmten DK-Werten

Verlangen Sie Prospekte und Literatur

Haardt & Co. A.-G., Düsseldorf
Reichsstr. 37/39

Unverbindliche Vorführung in unserem
Dielkometer-Laboratorium
Berlin-Südende, Mariendorfer Str. 29

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Vor kurzem erschien:

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen

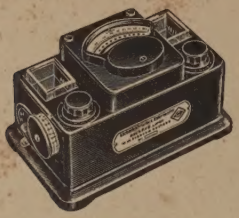
Von Dr. phil. habil. Dr. med. **Siegfried Koller**
Vorstand der Statistischen Abteilung des Kerckhoff-Forschungs-Institutes Bad Nauheim
Dozent an der Universität Gießen

VIII, 74 Seiten. 6 Abbildungen und 15 Tafeln (darunter 4 Bildtafeln in Lichtdruck). Groß-Oktav (1940) In Leinen gebunden RM 10.—

Zweck und Ziel dieses Buches ist die Vereinfachung der statistischen Methoden, um statistische Zahlen auch bei kleinem Material zuverlässig, leicht und einfach durch Ablesung an graphischen Tafeln unter Vermeidung von Formelrechnungen zu beurteilen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Reagenzien Feinchemikalien und wissenschaftliche Präparate

liefert seit 75 Jahren in größter Reinheit

Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz

Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

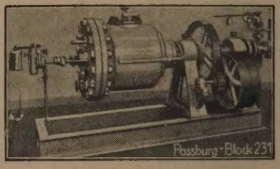
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Druck-Autoklav zum Aufschließen und Trocknen unter Hochvakuum

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Frankfurter Zeitung, Frankfurt a. M., bei.